

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MEKANİK BULAŞIK YIKAMA DİRENCİNİN VE HAVA
ŞARTLARININ KİMYASAL OLARAK GÜÇLENDİRİLMİŞ
KRİSTAL CAMLAR ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURÇİN ÖZKAYA

DENİZLİ, AĞUSTOS – 2022

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



MEKANİK BULAŞIK YIKAMA DİRENCİNİN VE HAVA
ŞARTLARININ KİMYASAL OLARAK GÜÇLENDİRİLMİŞ
KRİSTAL CAMLAR ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURÇİN ÖZKAYA

DENİZLİ, AĞUSTOS – 2022

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Nurçin ÖZKAYA
İMZA



ÖZET

MEKANİK BULAŞIK YIKAMA DİRENCİNİN VE HAVA ŞARTLARININ KİMYASAL OLARAK GÜÇLENDİRİLMİŞ KRİSTAL CAMLAR ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurçin ÖZKAYA

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ABDULLAH AKDOĞAN)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022

Cam günümüzde hem mimari hem de günlük araçlarda sıkça tercih edilen bir malzemedir. Üretimi esnasında ise yüksek düzeyde enerji kullanımı gerektirir. Bu enerjinin büyük bir kısmı cam harmanının ergitilmesi ve kimyasal tepkimelere uğratılması aşamasında harcanır. Bu kimyasal tepkimeler genellikle camın daha dayanıklı ve işlevine uygun hareket edebilmesi için yapılır. Camlar türlere ayrılırken özellikle kullanılacak olan alanın tipine göre seçilir.

Makinelerdeki camlar yıkama direncine ve ısı değişimlerine dayanıklı yapılmaktadır. Bu çalışma da mekanik olarak bulaşık yıkama direncinin ve hava şartlarının güçlendirilmiş kristal yapıdaki camlar üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Endüstriyel anlamda kristal camlarda kimyasal temperleme yöntemi ile dayanıklılık ve fiziksel güçlenmesine katkı sağlanarak iyileştirme yapılmıştır. Bu çalışma, kristalin camlar ile ilgili özgün bir çalışma olup, fiziksel dayanıklılığın yanı sıra atmosfer şartlarında oluşan yüzeysel korozyonlardaki dayanıklılığın arttığı tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Kristal Cam, Hava Şartları, Bulaşık Makinesi, Direnç

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MECHANICAL DISHWASHING RESISTANCE AND WEATHER CONDITIONS ON CHEMICALLY REINFORCED CRYSTAL GLASSES

MSC THESIS

Nurçin ÖZKAYA

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE CHEMISTRY
ENGINEERING**

(SUPERVISOR: PROF. DR. ABDULLAH AKDOĞAN)

DENİZLİ, AUGUST - 2022

Today, glass is a frequently preferred material in both architectural and daily vehicles. It requires a high level of energy use during its production. A large part of this energy is spent in the melting and chemical reactions of the glass sand. These chemical reactions are usually done to make the glass more durable and suitable for its function. There are many factors in the production and use of glass. While glazing is divided into types, it is selected according to the type of area to be used.

Dishwashers are machines that can perform activities such as heating and cooling quickly and cyclically and contain conductive glass in crystal structure. These glasses in the machines are made resistant to resistance and temperature changes. In this study, the effects of mechanical dishwashing resistance and weather conditions on reinforced crystalline glasses were investigated.

In the industrial sense, improvements have been made in crystal glasses by contributing to their durability and physical strengthening by chemical tempering method. This study is a unique study on crystalline glasses, and it has been determined that besides the physical durability, the durability in surface corruptions occurring in atmospheric conditions increases.

KEYWORDS: Crystal Glass, Weather Conditions, Dishwasher, Resistance

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Camın Tanımı.....	3
2.2. Camın Yapısı.....	7
2.3. Cam Oluşumunun Kinetik Teorisi	11
2.3.1. Kristal Büyüme Hızı.....	11
2.3.2. Çekirdek Oluşum Hızı.....	12
2.3.3. Kristallenme Sıcaklığı	14
2.4. Cam Üretimi	16
2.5. Cam Yüzeylerin Temizliği	18
2.5.1. Cam Yüzeylerin Temizlenmesi ve İyileştirilmesi	18
2.5.2 Cam Yüzey Temizliği ve Önemi	19
2.6. Kristal	22
2.6.1. Kristal Yapı	22
2.6.2. Kristal Örgü	24
2.6.3. Kristal Sistemi	25
2.7. Kimyasal Güçlendirme.....	29
2.7.1. Cam Kaplama Metotları	29
2.7.1.1. Vakumla Metal Kaplama.....	29
2.7.1.2. Elektro-İletken Kaplama.....	29
2.7.1.3. Gümüş Kaplama	30
2.7.1.4. Sülfürleme	30
2.7.1.5. Soğuk Kaplama	31
2.7.1.6. Anti-Reflektif Kaplama	31
2.7.1.7. Aşınma Direnci İçin Sıcak Kaplama	31
2.7.1.8. Cam Plastik Laminasyonu	32
2.7.1.9. Cam Kaplama	32
2.7.1.10. Kimyasal Sertleştirme	33
2.7.2 Camın Mekanik Mukavemeti	33
2.7.3 Kimyasal Temperleme	36
2.7.3.1. Difüzyon	38
2.7.3.2. Camda İyon Yer Değiştirme.....	40
2.7.4 Kimyasal Güçlendirme.....	42
2.7.5. Cam Mukavemeti Banyo Teknolojisi	48
2.8. Mekanik Bulaşık Yıkama.....	48
2.8.1. Yıkama İşleminde Yer Alan Faktörler ve Mekanizmalar	48
2.8.1.1. Kirlerin Yüzeyden Uzaklaştırılması	50
2.8.1.2. Sıvı Kirlerin Yüzeyden Uzaklaştırılması.....	50

2.8.1.3. Katı Kirlerin Yüzeyden Uzaklaştırılması	52
2.8.2. Yüzeyden Uzaklaştırılan Kirlerin Süspansiyonda Tutulması	53
2.8.2.1. Sıvı Kirlerin Süspansiyonda Tutulması	53
2.8.2.2. Katı Kirlerin Süspansiyonda Tutulması	54
2.8.3. Otomatik Bulaşık Makineleri	54
2.8.3.1. Bulaşık Makinesinin Temel Bölümleri	55
2.8.3.2. Bulaşık Makinesinin Çalışma Prensibi	57
3. İLGİLİ ARAŞTIRMALAR.....	59
4. METARYAL VE METOT	60
4.1. Amaç ve Kapsam	60
4.2. Kullanılan Kimyasallar	60
4.3. Kullanılan Aletler	60
5.BULGULAR	63
5.1. FSM-6000LE Analizleri	63
5.2. SEM-EDS Analizleri.....	63
5.3. Sertlik Analizleri	68
5.4. XRF Analizleri	70
5.5. Mekanik Testler	71
5.6. ISO 719 ve EN 12875 Analizleri	75
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
7. KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: SiO ₂ 'nin kristal (a) ve amorf (b) yapısı.....	3
Şekil 2.2: Kristalin ve amorf yapıli malzemelere ait X-ışınları difraksiyon paternleri (XRD).	4
Şekil 2.3: Sıcaklık-Özgöl Hacim İlişkisi (Rawson 1980)	5
Şekil 2.4: Sıcaklık-Viskozite İlişkisi (Johnson 1990)	5
Şekil 2.5: Silisyum-oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü	8
Şekil 2.6: Köprü kuran oksijen bağları şematik gösterimi	8
Şekil 2.7: Köprü kuramayan oksijen bağları şematik gösterimi	9
Şekil 2.8: Silikat camlar içerisinde Na ve Ca iyonların yerleşimi	10
Şekil 2.9: Çekirdek ve Kristal Büyüme Hızının sıcaklık ile değişimi	12
Şekil 2.10: Çekirdeklenme sırasındaki toplam enerji değişimi.....	13
Şekil 2.11: SiO ₂ -Na ₂ O-CaO üçlü sistemine ait faz diyagramı.....	16
Şekil 2.12: Cam üretimi	17
Şekil 2.13: Kristal Yapı ve Amorf Yapı.....	22
Şekil 2.14: Camsılaşma özelliği gösteren amorf ve kristalin malzemelere ait sıcaklık entropi yapısı.....	24
Şekil 2.15: Kristal örgü yapısı.....	25
Şekil 2.16: Yedi kristal sistem	28
Şekil 2.17: Mekanik mukavemet – Çatlak boyu (Carturan, vd., 2007)	35
Şekil 2.18: Cam yüzey alanında çatlak ilerlemesi (Kellman, 1993).....	36
Şekil 2.19: Kimyasal temperleme hattı (Şişecam).	37
Şekil 2.20: Kimyasal temperleme işlemi (Şişecam (1993)	37
Şekil 2.21: İyon yer değiştirme sürecinin gösterimi(Crank,1979)	41
Şekil 2.22: Cam yapısındaki iyonların difüzyon yollarının şematik gösterimi(Crank,1979)	41
Şekil 2.23: Temperleme sonrası oluşan kalınlık - gerilim profili (Greaves, 1985)	43
Şekil 2.24: Cam mekanik mukavemeti arttırma işlemi şeması	43
(Varshneya, 2001).	43
Şekil 2.25: İyon değişiminde yer alan kimyasal potansiyel, bağıl itici güç ve alkali konsantrasyonu(Kellman, 1993).	44
Şekil 2.26: Banyo teknolojisi ile yapılan kimyasal temperleme işlem akışı.....	48
Şekil 2.27: Kirlerin uzaklaştırma mekanizmaları	50
Şekil 2.28: Sıvı kir ve yüzey arasındaki temas açısı	51
Şekil 2.29: Sıvı kirlerin yüzeyden uzaklaşması ve aşamaları	51
Şekil 2.30: Otomatik bulaşık makinesi bölümleri.....	56
Şekil 2.31: Bulaşık makinesi iç hidrolik şeması	58
Şekil 4.1: Kimyasal temperleme süreci.....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 4.2: Kimyasal Temperleme Proses Çizimi....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 5.1: Tempersiz camların (bulk ve toz) farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüsü a) bulk x2500 b) toz x750 c) toz x1500 ve d) toz x2500	64
Şekil 5.2: Temperli camların (bulk ve toz) farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüsü a) bulk x2500 b) toz x750 c) toz x1500 ve d) toz x2500	64
Şekil 5.3: Tempersiz bulk malzemenin EDS Spektrumu.....	66
Şekil 5.4: Temperli bulk malzemenin EDS Spektrumu	66

Şekil 5.5: Tempersiz toz malzemenin EDS Spektrumu	67
Şekil 5.6: Temperli toz malzemenin EDS Spektrumu	67
Şekil 5.7: Kimyasal olarak temperlenmiş ve işlenmemiş cam numunelerinin EDS analiz sonuçları (ağırlık yüzdesi K ₂ O).	68
Şekil 5.8: Optik profilleyici kullanarak girinti köşegenlerinin ölçümleri	69
Şekil 5.9: Kenar ve çanak kısmından alınan cam numunelerin darbe dayanımını test etmek için kullanılan alet.	72
Şekil 5.10: Taban kısmından alınan cam numunelerin darbe dayanımını test etmek için kullanılan alet	72
Şekil 5.11: Serbest düşme testi için kullanılan alet.....	74
Şekil 5.12: Bükme Test cihazı	75



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Camın bileşenleri	6
Tablo 2.2: Cam oluşumunda kullanılan bazı inorganik bileşimler.	7
Tablo 2.3: Yapılarına göre cam türleri	10
Tablo 2.4: Camlarda görülen faz dönüşümleri	15
Tablo 2.5: Camın üretim süreci	18
Tablo 2.6: Yüzey modifikasyon yöntemleri	19
Tablo 2.7: Cam kompozisyonu ve yüzey kompresyonları (Varshneya, 1992).	45
Tablo 2.8: Isıl temperleme ve kimyasal temperleme karşılaştırılması	47
Tablo 2.9: Yıkama sürecinde yer alan faktörler	49
Tablo 2.10: Sıvı kirlerin yüzeyden uzaklaşması aşaması ve değişimleri	51
Tablo 5.1: Basınç gerilimi, tabaka derinliği ve merkezi gerilim değerleri	63
Tablo 5.2: Tempersiz bulk malzemeye ait EDS sonucu	65
Tablo 5.3: Temperli bulk malzemeye ait EDS sonucu	65
Tablo 5.4: Tempersiz toz malzemeye ait EDS sonucu	67
Tablo 5.5: Temperli toz malzemeye ait EDS sonucu	67
Tablo 5.6: İşlenmemiş orijinal cam numunesinin ve kimyasal olarak temperlenmiş cam numunesinin Vickers sertliği	69
Tablo 5.7: Temperli-Tempersiz numunelerin XRF sonuçları	70
Tablo 5.8 :Ağız darbe testi sonuçları	72
Tablo 5.9: Gövde darbe testi sonuçları	73
Tablo 5.10: Tabla darbe testi sonuçları	73
Tablo 5.11: Serbest Düşme test sonuçları	74
Tablo 5.12: Bükme test sonuçları	75
Tablo 5.13: Cam Taneciklerinin 98 °C’de suya karşı dayanımı ve sınıflandırılma	76
Tablo 5.14: Ev eşyalarının bulaşık makinesinde yıkanma dayanımı-hızlı metot ..	76
Table 5.15: DOL and CS values of the samples which were tested according to EN 12875-4	77

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\partial C/\partial$	:Difüzyon derinliği boyunca konsantrasyon değişimini
ΔG	: Serbest enerjideki değişim
A°	: Angström (10 ⁻¹⁰ m)
a_0	: Atomlar arası uzaklık
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
C	: İyon konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
E	: Elektrik alan direnci
EDS	: Enerji dağılımlı spektrum
FESEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
J	: Difüzyon akı yoğunluğu
Kcal	: Kalori
KSH	: Katsayıların standart hatası
N	: Toplam veri sayısı
Q	: Değerlik sayısı
r	:Yarıçap değeri
Rc	: Kritik yarıçap değeri
t	: İyon değişim süresi
T	: Sıcaklık
Tf	: Erime sıcaklığı
Tg	: Camsı dönüşüm sıcaklığı
Tliq	: Kristallenme sıcaklığı
U	: Kristal büyüme hızı
V	: Atomların titreşim frekansı
W*	: Sistemdeki net serbest enerji değişimi
X	:Difüzyon derinliği
YE	: Yıkama endeksi
P	: Yoğunluk

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans eğitimimdeki danışman hocam Prof. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a benim için harcadığı tüm zamanı, emeği ve sabrı için teşekkür ederim. Aynı zamanda tez çalışmalarımda analiz basamağında bana yardımlarını esirgemeyen, öğretim görevlisi Duygu Bulut'a teşekkür ederim.

Deney sürecimde bilgileri ve deneyimleri ile her daim yanımda olan Şişecam Yardımcı Araştırmacı Nahide ÖZBEN, Araştırmacı Ezgi BİÇER ve Cam Teknolojileri Direktörü İlkay SÖKMEN'e de teşekkürlerimi sunarım. Bana karşı bu süreçte desteğini esirgemeyen Şişecam çalışma ailem olan, Kalite Şefi Fatma BAYSU, Kalite Mühendisi Ayşe ÖZGÜR' e ve Çevre Mühendisi Gülizar ONARAN' a çalışma arkadaşlarıma ve dostlarıma da ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da yalnızca bu tezin yazımında değil, hayatımın her anında bana maddi ve manevi sınırsız destek veren, sonsuz güven ve minnetime sahip olan eşim Arda ÖZKAYA, annem Ümmü ŞAHİN, kardeşim Hüseyin ŞAHİN ve çocuklarım İpek ve Utku ÖZKAYA'ya tekrar tekrar teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Cam, fiziksel olarak bir katı görünümünde olup erime için belirli bir derecesi olmayan, çok fazla soğutulmuş sıvı durumundadır. Kristalleşme durumunun olmasını engelleyecek yüksek bir viskoziteye sahip yapıdadır. Kimyasal olarak kumun, toprak alkali ve alkali bileşikleri, uçucu olmayan inorganik oksitlerin (Cam yapmada kullanılan diğer maddelerin eritilmeleri ya da bozulmaları ile oluşan) ve silikatlardan oluşan karışık bir üründür.

Cam yapısı kırılğan olduğu için birçok faktörden etkilenmektedir. Örneğin dünya üzerinde günlük evlerde kullanım için tercih edilen camlarda da farklılık görülmektedir. Bunun temel sebebi iklim koşullarıdır. Cam yüksek geçirgen yapıda olduğunda bulutlu havalarda güneşliğinden en yüksek derecede yararlanmak için tercih edilerek aydınlatma ve ısı konforu sağlar. Geniş geçirgen yapıda olduğunda ise bu özellikle elektrokromik camlarda görülür. Bu tür camlar ise hava şartları ve çevre koşullarının hızlı değiştiği bölgeler için kullanıma uygundur.

Bu araştırmada mekanik bulaşık yıkama direncinin ve hava şartlarının; kimyasal olarak güçlendirilmiş kristalin camlar üzerinde yol açtığı etkileri incelenmiştir.

Cam, doğallığı, şeffaf yapısı nedeniyle göze hitap eden şekillerde modern mimaride ve günlük araçlarda en çok tercih edilen malzemeler arasına girmiştir. Camın dış cephelerde ve iç cephelerde yaygın olarak kullanılması bu konuda daha çok araştırma yapılmasına ve bu alanın daha çok incelenmesine yol açmıştır. Kristal camların günümüzde sayısız alanda yer alması ve kullanım kolaylığı sağlaması bu çalışmanın ana ürünün kristal camlar olmasında ön ayak olmuştur. Burada kristal olarak bahsedilen özellik kafes örgüsüne sahip amorf yapıli malzemedir. Bu araştırmayla hava şartlarının ve bulaşık yıkama direncinin camlar üzerine etkisi ortaya konulup yapılacak gelişimlere ve yeniliklere katkıda bulunmak açısından önem arz etmektedir.

Cam, yıllarca birçok uygulama alanı bulmuştur. İnşaat sektöründe, mimaride, savunma sanayisinde, ev eşyalarında ve daha birçok alanda yer edinmiştir. Geniş kullanım alanının olması, yeni tekniklerle cam üretimi ve kullanımına yol açmıştır. Bu araştırmanın amacı kristal camlar üzerinde etkisi söz konusu olan hava şartları ve kullanım alanlarından biri olan mekanik bulaşık yıkama direnci faktörünün incelenmesidir.



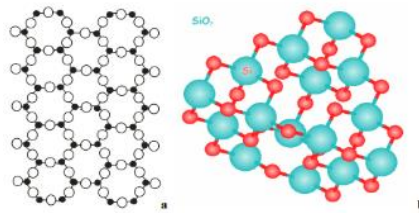
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Camın Tanımı

Cam yüksek sıcaklığa maruz kaldığında eriyik bir hale gelip hızlı bir şekilde oda sıcaklığı ile soğuyabilen ve bu aşama da kristalleşme gibi bir durum göstermeyen yarı düzenli yapıda/amorf bir malzemedir.

Cam, fiziksel olarak bir katı görünümünde olup erime için belirli bir derecesi olmayan, çok fazla soğutulmuş sıvı durumundadır. Kristalleşme durumunun olmasını engelleyecek yüksek bir viskoziteye sahip yapıdadır. Kimyasal olarak kumun, toprak alkali ve alkali bileşikleri, uçucu olmayan inorganik oksitlerin ve silikatlardan oluşan karışık bir üründür. Cam tamamı camlaşmış ya da az miktarda camlaşmış saydam ürün olarak nitelendirilebilir. Ayrıca bu iki durumun karşımı da olabilir (Myerson, 2019). Aslında cam; Farklı yapılarda bulunan sınırsız sayıda malzemenin eriyik halden katı hale kristalleşme duruma olmadan soğutulan ve cam temelli dönüşümden oluşan forma verilen genel addır. Genel olarak cam denildiğinde insanlar camın fiziksel özellikleri ve cam üretim teknikleri esas alınarak tanımlama yapmıştır.

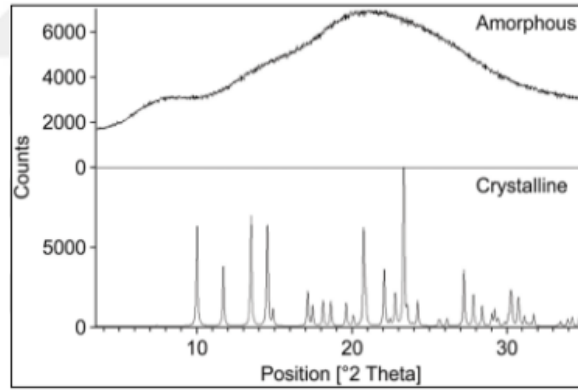
Günümüzde hala korunan ve genel geçer kabul görmüş camın tanımı ASTM (Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu) tarafından yapılmıştır. Bu tanım “*Cam, ergimiş durumdan katı hale kristallenme olmadan soğuyabilen inorganik ergime ürünü*” şeklindedir (Shelby, 2015). Malzemelerden biri olan cam tam anlamda anlaşılması için amorf ve kristalin malzemelerin yapısal özellikleri ve farklılıklarının iyi bilinmesi gerekir.



Şekil 2.1: SiO2'nin kristal (a) ve amorf (b) yapısı. (Şişecam 1993)

Üç boyutlu olan kristal yapılar periyotlarla tekrar arz eden bir yapı oluşturmıştır. Amorf yapılar, üç boyutlu bir düzlemde serbest bir dağılım yapısına sahiptir. Amorflar periyodik bir düzende tekrar eden yapıları içinde barındırır (Zanotto ve Mauro, 2017). Amorf ve kristalin yapılar arasındaki farklar X-ışınlarında görülen saçılım ile açıklanabilir. Periyodik tekrar eden yapıda latis alanlarına X-ışını yönlendirildiğinde, X-ışınları belirli bir tarafta saçılım faaliyeti gösterir. Tek bir şekilde kırılma açısı ile aynı doğrultuda 5 saçılım yapan ışınlar, dedektörler ve takipçiler tarafından yüksek düzeyde ve yoğunlukta algılanmaktadır. Bu durum grafikte pik olarak gösterilir.

Fakat periyodik tekrar faaliyeti göstermeyen amorf malzemelerde, alana gönderilen X-ışınları serbest bir dağılıma sahip atomlar tarafından farklı birçok yöne saçılmaktadır. Bundan dolayı takipçiler/dedektörler tarafından çok az ve düşük yoğunluklarda algılanır. Oluşan bu durum amorf malzemelerin, kristalin yapıları malzemelerden farklı biçimde grafikte tek ve oldukça belirgin bir pik yerini geniş bir eğri oluşumuna bırakır (Bourhis, 2008).

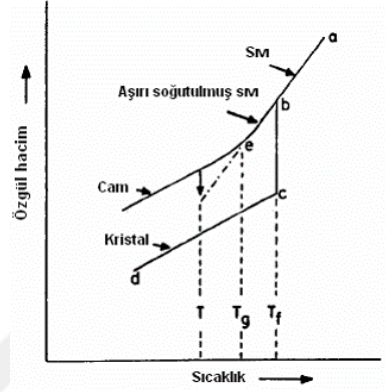


Şekil 2.2: Kristalin ve amorf yapıları malzemelere ait X-ışınları difraksiyon paternleri (XRD). (<https://www.pilkington.com/>)

Herhangi bir malzemenin camsı faz oluşturabilmesi demek malzemenin camsı dönüşüm özelliği göstermesi demektir. Literatürde camsı dönüşüm olgusu, malzemenin sıcaklık değişimine doğrultulu olarak kendine özgü hacminde meydana gelen değişiklikler grafik üzerinden açıklanmaktadır. Şekil 2.2’ de verilen grafik herhangi bir malzemenin kendine özgü hacim-sıcaklık değişimini belirtmektedir. Sıvı fazını temsil eden alan, malzemenin erime sıcaklığı (T_f) çok yüksek bir sıcaklık değerinde belli bir sıvı hacmini temsil etmektedir. Burada

bahsedilen sıvı faz soğutulması durumunda eriyik haldeki sıvı içerisindeki atomik yapı değişir. Bu sıcaklığa özgü olan karakterde davranış sergiler (Shelby, 2015).

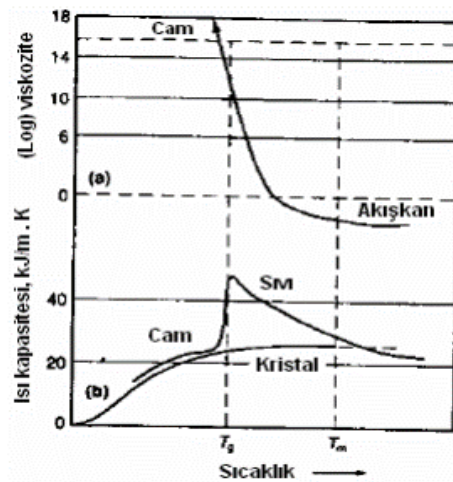
Şekil 2.3’de Camlaşma faaliyeti gösteren bir sıvının, soğutulma durumunda sıcaklığa bağlı olarak sıvının kendine özgü hacminde meydana gelen değişimi göstermektedir.



Şekil 2.3: Sıcaklık-Özgül Hacim İlişkisi (Rawson 1980)

- T_f ; Malzemenin erime sıcaklığı
- T_g ; Cam geçiş sıcaklığı

Herhangi bir malzeme ergime sıcaklığından, kendine özgü hacim, kristal oluşturmada soğutulduğunda oldukça çok soğumuş sıvı elde edilir.



Şekil 2.4: Sıcaklık-Viskozite İlişkisi (Johnson 1990)

Viskozite; Akışkanlığın tersi olarak adlandırılır. Aşırı soğumuş sıvıların ifade edilmesinde de kullanılmaktadır. Böylece camsı şekilde olan yapılar aynı

şekilde aşırı soğumuş sıvılardır. Aşırı viskoz sıvılar olarak da bilinir. Bu süreçte atomlar soğutma işlemi hızlı bir şekilde yapılmasından dolayı latis konumu için gerekli süre sağlanmaz. Amorf oluşur. Bunun üzerine cam malzemeler çoğunlukla amorf olmak yerine aşırı soğutulmuş sıvı olarak tanımlanmaktadır (Zanotto ve Mauro, 2017).

Düzenli atomik yapı gösteren kristalin malzemeler, yapıyı bir arada tutan moleküller arasında bulunan moleküller bağları kırmak olanaklıdır. Fakat amorf yapılar düzensiz atomik yapı gösterdikleri için moleküller arası mesafe/yol malzeme boyunca değişiklik göstermektedir.

Amorf yapısını bir arada tutan moleküler bağlar ve kuvvetler malzeme boyunca homojenlik eğilimi göstermez. Moleküller arasındaki bağı kırabilmek için gerekli olan termal enerji belli değildir.

Amorf malzemeler bu nedenden dolayı belli bir sıcaklık değerinde erimek yerine geniş bir sıcaklık aralığında yumuşama özelliği gösterir. Bu sıcaklık değer aralığında ya da altında olan sıcaklıklarda bırakıldıklarında amorf yapıyı oluşturan moleküller belli ve düzenli bir dağılım gösterir. Ayrıca kristal oluşturma eğilimi gösterir (Zanotto ve Mauro, 2017).

Tablo 2.1: Camın bileşenleri.

YAPILAR	BİLEŞENLER					
Cam Yapıcı Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	GeO ₂	P ₂ O ₅	As ₂ O ₃	
Modifiye Edici	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	MgO	CaO	BaO
Amfoterler	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	BeO		

Cam yapısının oluşumunda yardımcı maddeler şu şekildedir;

- Sodyum Sülfat: İstenilen ve hedeflenen ergime hızının oluşmasına yardımcı olmaktadır.
- Seryum Konsantre: Renksizleştirme işlem sürecinde kimyasal aşamasında kullanılır. Demir iyonlarının dengelenmesini sağlar. Mavi/mor renk verir.

- Çinko Selenit ve Kobalt Oksit: Renksizleştirmede maskeleye amacıyla kullanılır. Fiziksel aşamada kullanılır. Selen, pembe renk verir. Seryum konsantre, sodyum sülfat, çinko selemit ve kobalt oksit renksizleştirme işlemi aşamasında kullanılır.

2.2. Camın Yapısı

Cam malzemeler yapıları inorganik ve organik polimer araçlardan oluşmaktadır. Organik camlar, ısıya dayanım gücü olan polimer malzemelerdir. Polikarbonat, polisterine vb. polimerlerden elde edilir. Ticari ve sanayi alanlarında üretilen camlar, ileri teknolojik camlar inorganik camlar kategorisindedir.

Günlük yaşam alanlarında kullanılan ekonomik getiri için yapılan camların oksit temelli inorganik cam olduğundan bahsetmiştik. Oksit camlar üç ana kategoride incelenir. Bunlar;

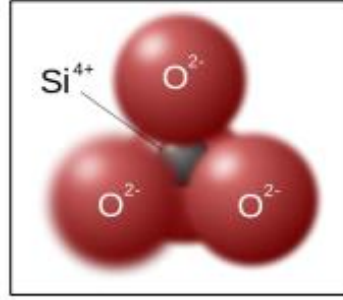
- Camda bulunan ana ağ yapısının oluşturan oksitler
- Soğutma aşamasında camsı yapıyı oluşturan oksitler
- Ağ yapısını oluşturmeyen oksitler olarak adlandırılır (Vogel, 1985).

Ağ yapısını oluşturmaya da ağ yapısında bulunmasını sağlayan oksitlerde bulunmaktadır. Bunlar, ağ yapısını düzenleyen oksitler olarak tanımlanır. Temel ağ yapısının oluşmasında rol almayan ancak ağ yapısını oluşturan oksitlerin faaliyetlerine dâhil olan oksitlere ise ara oksitler denilmektedir (Bourhis, 2008).

Tablo 2.2: Cam oluşumunda kullanılan bazı inorganik bileşimler. (Varshneya, 2006)

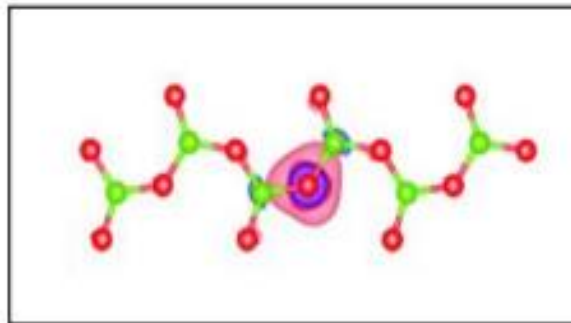
Kalkojeniler	S, Se, Bi, Ge
Oksitler	
Ağ Yapıyı Oluşturan Oksitler	B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2
Ağ yapısını Düzenleyen Oksitler	Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO, MgO BeO, Al_2O_3 , TiO_2 , Zr_2O_3 , Sn_2O_3 , PbO
Ara Oksitler	
Halojenler	BeF, ZnCl
Selenitler	Tl, Sn, Pb, Si, P, Bi, As, Sb
Tellüritler	Tl, Sn, Pb, B, As, Sb, Ge
Karbonatlar	K, Mg

Ağ yapıcı özelliği olan oksit SiO_2 'in kullanıldığı camlara silikat camları denilmektedir (Vogel, 1994). Silikat camlar merkezinde Si^{4+} katyonu ve onu çepeçevre saran dört adet O^{2-} iyonundan oluşan bir tetrahedral ve tetrahedral birimlerin arasında köprü kuran oksijenlerin bulunduğu üç boyutlu bir yapıdır (Frederick ve Wallenberger, 2010). Tek bir tetrahedral $(\text{SiO}_4)^{4-}$ iyonunu sembolize etmektedir.



Şekil 2.5: Silisyum-oksijen tetrahedralinin üç boyutlu görünümü (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silicate_tetrahedron.s)

$(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedronu yapısında yer alan oksijen iyonlarının başka bir tetrahedron yapısındaki oksijen ile birleşmesi halinde camın ağ yapısı oluşur (Varshneya, 2006). İki tetrahedron arasında köprü oluşturan oksijen iyonlarına “köprü kuran oksijenler” denmektedir. Şekilde köprü kuran oksijen bağları gösterilmiştir. Birim tetrahedron, merkezinde +4 yüklü katyon ve onu çepeçevre saran-8yüklü oksijen iyonundan dolayı elektrostatik olarak negatiftir. Tetrahedron birim hücreleri köprü kuran oksijen bağları aracılığıyla oksijen iyonlarını bölüşerek elektrostatik açıdan denge durumuna gelirler. Bu durum ağ yapısının çeşitli etkilere ve faktörlere karşı dayanıklılığını arttırmaktadır.



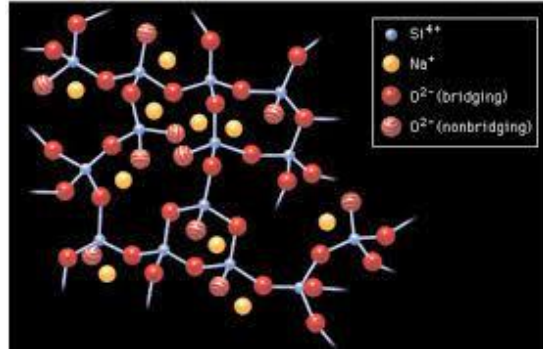
Şekil 2.6: Köprü kuran oksijen bağları şematik gösterimi (Şişecam, 1993)

Amorf bir malzeme bulunan cam yapısı içerisindeki Si-O ile O-O bağları arasındaki mesafeler farklılık gösterebilmektedir. Bunun sonucunda yapı içerisinde farklı simetrisi oluşur. Atomlar arasındaki uzaklıklarda değişkenlik ve farklılıklar görülür. Ağ yapısı düzenlemek için yapıya ilave edilen toprak alkali oksitler ve alkali oksitler, atomlar arası düzensiz ve simetrisiz mesafelerden dolayı oluşan boşluklara yerleşir (Pedone vd., 2008).



A diagram of a polymer chain consisting of a series of green spheres (atoms) connected by red lines (bonds). The chain is shown in a zig-zag conformation. A central node is highlighted with concentric circles: a blue inner circle, a red middle circle, and a pink outer circle, indicating a specific point of interest or a defect in the chain.

Yeni kurulan bağlar iyonik karakterli ve zayıf yapıda bağlardır. Böylece cam yapısı zayıflar ve normalden daha düşük sıcaklıklarda silikat camların üretimine olanak sağlanmış olur.



Şekil 2.8: Silikat camlar içerisinde Na ve Ca iyonların yerleşimi.
(https://www.ustverre.fr/site/images/Site/Cargese_2017/Cormier_1.pdf.)

Silikat camlarının yapısında ara oksit olarak periyodik tablonun 3A grubu oksitleri (Al_2O_3) kullanılır. Ara oksit olarak tercih edilip kullanılan Al_2O_3 ; iyon çapının küçük olması ve hem kovalent (asidik) hem iyonik (bazik) bağ oluşturmamasından dolayı ağ yapısını destekleyici bir faaliyet göstermektedir. Amfoter oksitlerden (*asit ve baz ile reaksiyona girebilen oksit*) olan Al_2O_3 , (SiO_4)⁴⁻ tetrahedronunla benzer özellikte (Al_2O_3)⁵⁻ oluşturma eğilimindedir. Bundan dolayı SiO_2 'yle benzer özellikler göstermektedir (Laurent, vd. 2014).

Tablo 2.3: Yapılarına göre cam türleri.

(https://www.ustverre.fr/site/images/Site/Cargese_2017/Cormier_1.pdf.)

Yapılarına Göre Cam Türleri				
Borsilikat Camlarının Karşılaştırmalı Kimyasal Bileşenleri (Ağırlıkça Yüzde)				
Birleşim	Corning 7740 Pyrex Borsilikat Camı	Corning 7913 Vycor Borsilikat Camı	Wheaton 180, 200, 400 Borsilikat Camı	Wheaton 800, 900 Soda-Kireç Camı
SiO_2	80.6 %	96.4 %	69.15 %	72.3
Na_2O	4.0 %	-	8.6 %	13.4%
B_2O_3	13.0 %	3.0 %	10.8 %	0.3 %
Al_2O_3	2.3 %	0.5 %	5.9 %	2.7%
CaO	-	-	0.8 %	10.3 %
K_2O	0,1 %	-	1.2 %	0.5%
BaO	-	-	2.5 %	0.2%
Fe_2O_3	-	-	<0.05 %	0.04%
MgO	-	-	0.4 %	0.3 %
ZnO	-	-	0.6 %	-
Diğer	-	0.1%	-	-

2.3. Cam Oluşumunun Kinetik Teorisi

Bir den fazla elementin (maddenin) sıvı yapısı soğutularak Kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şeffaf görüntü fazını elde edebilmek için yüksek derece de soğutma hızına sahip olunması önemli bir noktadır. Saydam katı yapının oluşumunun kinetiğini bildirmek amacı ile şeffaf görünür faza geçiş amacı ile gerekli soğutma adına çalışmalar sürdürülmüştür.

Sürdürülen çalışmalar neticesinde sıvı yapının Kristal yapıya engel teşkil eden uygun soğutma çalışması hızında soğuma da camsı yapı alabilmektedir. Kristal elementin ilk aşaması için sıvı faz içerisinde belirli kademe de çekirdek oluşumu gerekmektedir. İkinci kademe de ise bulunan çekirdeklerden kristallerin boyunun gelişmesi gözlenmektedir.

2.3.1. Kristal Büyüme Hızı

Atomların çekirdeklerin oluşturdukları atomik yapıdaki düzlemlere sıralanabilmesi için çekirdek kritik yarıçap değerine ulaşması gerekir. Böylece kristal büyümesi gerçekleşir. Kristal büyüme ve oluşum hızı sıvı fazlarda bulunan atomların kristal ara yüzüne doğru hareket etme hızlarıyla bağlantılıdır.

$$U = a a_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right]$$

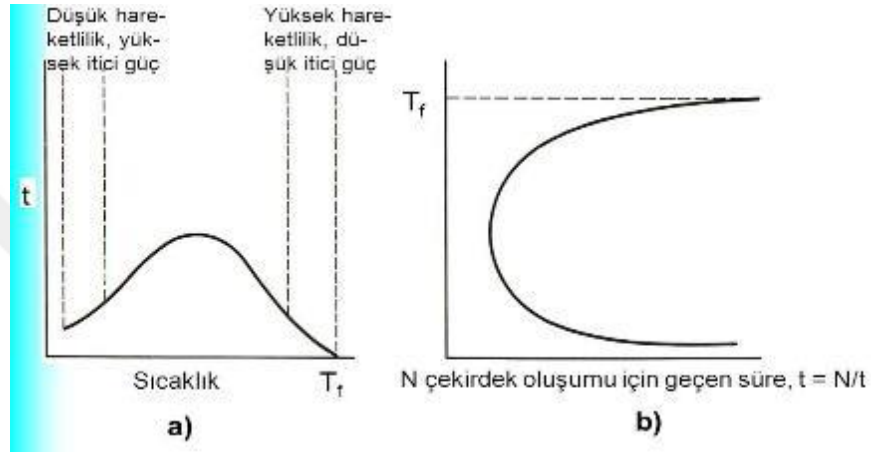
U=Kristal büyüme hızı

a_0 =Atomlar arası uzaklık

v = Titreşim frekansı ΔE ve ΔG = Kinetik ve termodinamik bariyer

Çekirdek oluşumu için gerekli olan koşullar kristal büyümesi için de gereklilik arz eder (Morey, 1938). Fakat çekirdek ile kristal büyüme arasındaki en önemli fark çekirdek oluşumu için metastabl (kararsız) bölge faktörünün olması gerekmektedir.

Ergime için belirlenen sıcaklığın altındaki herhangi bir sıcaklık durumunda eğer ortamda çekirdek mevcutsa kristal büyüme yaşanmaktadır. Viskozite (koyu kıvamlı madde) düşükse kristal büyüme hızlı gerçekleşecektir. Burada belirleyici olan faktör termodinamik değerler olarak nitelendirilir. Kristal büyümenin yavaşlaması demek azalan sıcaklıkla birlikte viskozitede hızlı bir artış yaşanıyor demektir. Çekirdek ve Kristal Büyüme Hızının sıcaklık ile değişimi grafiği incelendiğinde düşük sıcaklık değerleri görüldüğünde kristal büyüme azalmaktadır (Şişecam, 1993).



Şekil 2.9: Çekirdek ve Kristal Büyüme Hızının sıcaklık ile değişimi
(<https://slideplayer.biz.tr/slide/8911959/>)

2.3.2. Çekirdek Oluşum Hızı

Kristal oluşumu gerçekleşebilmesi için ilk adım çekirdek oluşumudur. Kristal oluşum yapılarında olduğu gibi çekirdek oluşum yapılarında da atomların periyotlar halinde ve tekrar durumu gerektiren düzenli bir yapı istenmektedir. Çekirdek oluşumu kristal yapıdan farklı olarak yapısındaki atomlar belirgin ve belli düzlem üzerinde büyüme faaliyeti göstermezler.

Çekirdek, bir sistemin termal enerjisi aracılığıyla titreşen atomlarından oluşur. Çekirdek oluşumunun gerçekleşmesi için gerekli iki koşul vardır (Brill, 1962).

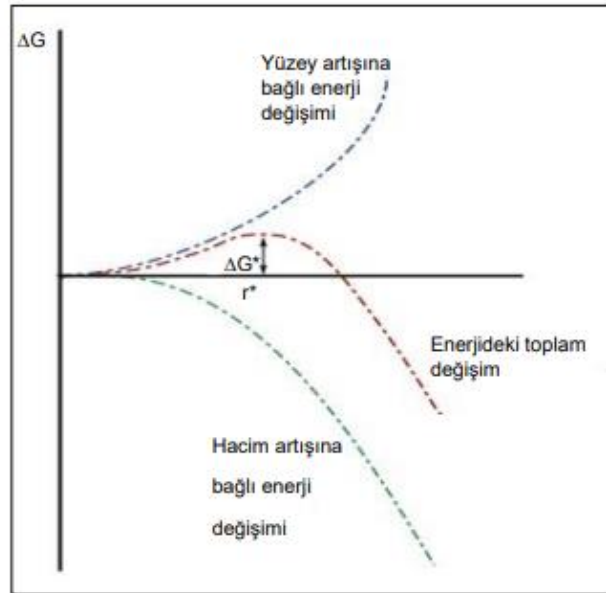
- Kinetik Bariyer
- Termodinamik Bariyer

Kinetik bariyer; sıvı içerisinde bulunan bir atomun çekirdek yüzeyine doğru hareket etmesi için gereken aktivasyon enerjisidir.

Gereken kadar aktivasyon enerjisine ulaşan atomlar sıvı içerisinde hareket etmesine engelleyen bağları koparıp, yırtarak çekirdek yüzeyinde düzenli bir atomik dizilim oluşumuna başlarlar. Bu süreçte sistemin net serbest enerjisinde değişiklik beklenmektedir.

Termodinamik bariyer; W^* , çekirdek oluşumu bittikten sonra sistemde meydana gelen net/belli serbest enerji değişimini simgelemektedir. Çekirdek oluşumu anında sistemin serbest enerjisine etki eden iki önemli etken bulunmaktadır. Bunlar ilki birim sıvı hacminin birim kristal oluşturması için gerekli serbest enerji miktarı (ΔG_v) diğeri ise birim alanda oluşan ara yüzeylerin yüzey enerjisidir (σ). Böylece kristal oluşumu bittikten sonra sistemin net enerji değişimi W^* Eşitlik gösterilmiştir.

$$W = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$



Şekil 2.10: Çekirdeklenme sırasındaki toplam enerji değişimi. (Varshneya, 2006)

2.3.3. Kristallenme Sıcaklığı

Kristallenme sıcaklığı; Herhangi bir malzemenin eriyik içeriğinde, sıvı ve kristal fazlalığı termodinamik açıdan dengede bulundukları maksimum sıcaklık değerine denir. Ayrıca kristallenme sıcaklığına, sıvılaşma sıcaklığı ya da likidüs sıcaklığı, T_{liq} de denmektedir (Brill, 1962). Bu sıcaklık eriyiğinin üzerinde oluşan malzemeler tamamen sıvı fazdadır.

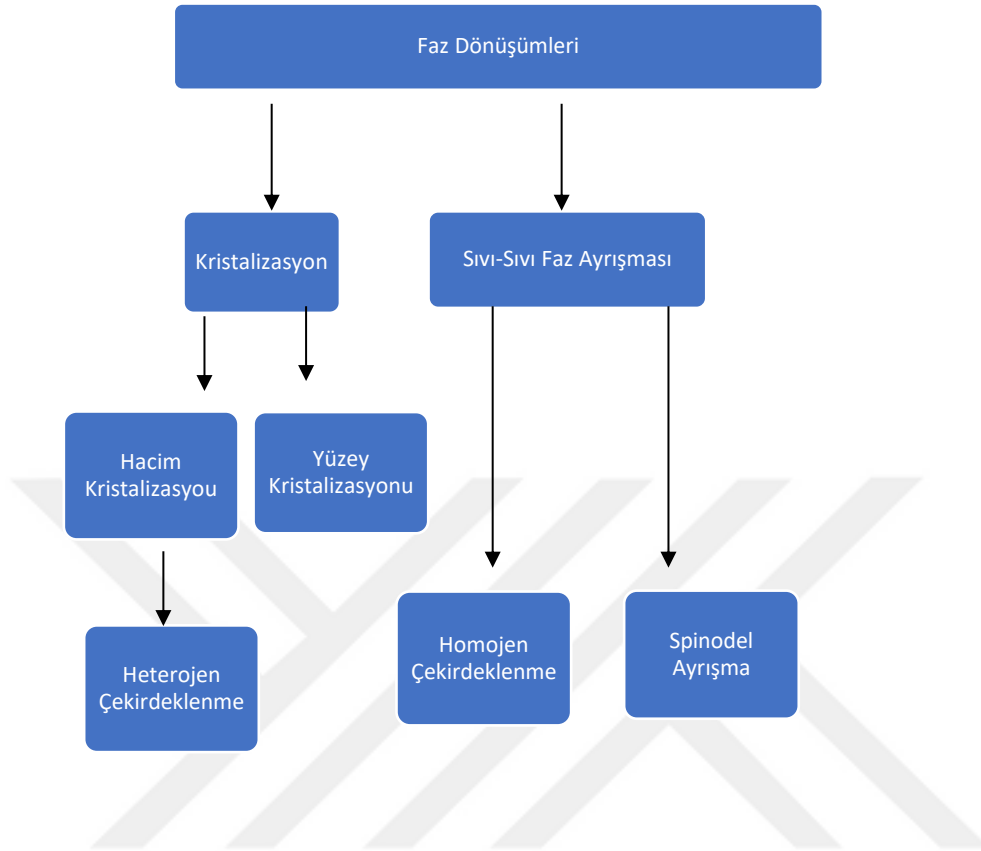
Cam oluşum yapısı kristallenme sıcaklığıyla dönüşüm sıcaklığı (T_g) arasında aşırı soğumuş sıvı halde bir durumundadır. Aşırı soğutulmuş sıvının belirtilen sıcaklık aralığında belirli düzeyde ve yeterli sürede bekletildiği durumda, yapı içerisindeki atomlar latis konumlarına yerleşebilmeleri için gereken termal ve kinetik faktörleri elde ettiklerinde kristal oluşumu gerçekleşmektedir.

Fakat cam üretimi esnasında kristal oluşumunun görülmezse bunun nedeni yapısını oluşturan elementlerin ve ergimiş sıvının kristallenme hızının istenenden düşük olmasındandır. Genelde cam üretiminde kristallenme ihtimali her zaman bulunmaktadır.

Kristallenme (devitrifikasyon); boru ve düz cam üretiminde sıkça görülen, camın kalitesini bozan ve değerini düşüren, makine verimlerini düşüren bunlardan ötürü istenmeyen bir durumdur. Presleya da üfleme yöntemi ile şekillendirilmenin yapıldığı üretim alanlarında şekillendirilmek üzere alınan sıvı cam damlasının kalıba temas etmesiyle birlikte aniden soğumasından dolayı kristallenme yaşanmaz. Ancak düz cam üretim fırınlarında ve tesislerinde kristallenme oluşumuyla karşılaşma ihtimali daha fazladır. Bu nedenle üretilen her cam türüne ilişkin kristallenme sıcaklıklarının bilinmesi ve planlanarak cam üretilmesi önemlidir (Brill, 1962).

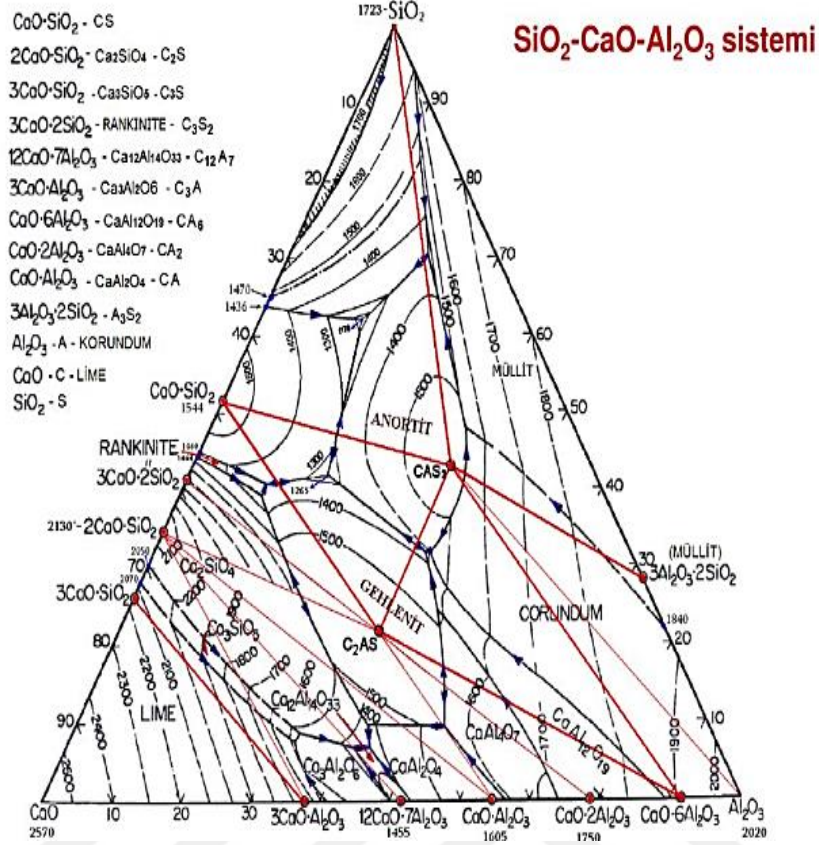
Homojen bir cam elde etmek için; cam kompozisyonu içeriğindeki oksitlere ait fazların dengede olduğu sınırlar iyi çizilmeli ve iyi bilinmelidir. Özellikle çok bileşenli bazı cam türleri için (Soda kireç silikat cam sistemleri gibi) için fazlasıyla hassas ve yapının içeriğiyle yakından ilişkili bir durumdadır. Şekilde camsı sistemlerde görülen bazı faz ayrışmaları verilmiştir.

Tablo 2.4: Camlarda görülen faz dönüşümleri (BSI, 1995)



Faz denge diyagramları, iki ya da daha çok bileşiği içinde barındıran karışımların erime ve kristallenme süreçlerini baz alarak kompozisyon ve sıcaklık arasındaki bağı temsil etmektedir.

Soda kireç silikat cam oluşum yapısını, sistemin temel özelliklerini belirleyen SiO_2 , Na_2O ve CaO oksitleri oluşturmaktadır. Şekilde SiO_2 - Na_2O - CaO cam sistemine ait üçlü faz diyagramına yer verilmektedir.



Şekil 2.11: SiO₂-Na₂O-CaO üçlü sistemine ait faz diyagramı (Morey, 1964)

1915 yılında Rankin ve Wright SiO₂-Na₂O-CaO üçlü sistemine ait faz diyagramı ile ilgili çalışmalarını yayınladılar. CaO-SiO₂ sistemi için kullandıkları faz diyagramı SiO₂'ce zengin uçtaki sıvı karışmazlığına yer vermiyordu. Bundan dolayı birçok diyagramdan yararlanarak sonuç elde etmek gerekiyordu.

2.4. Cam Üretimi

Cam üretiminde kullanılacak ham maddeler orantılı bir şekilde tartıldıktan ve karıştırıldıktan sonra fırının arkasında ya da yanında olan fırın silosuna aktarılır. Ardından karıştırılmış halde bulunan ham maddeler dekompozisyon aracılığıyla oksitlere dönüşmeye yetecek sıcaklık derecesine göre ısıtılır ve beslenir. Böylece dekompozisyonun ardından ergime veya önceden ergimiş halde bulunan bir başka madde içinde çözünme yöntemiyle oksitlerine dönüşürler. Ortaya çıkan kimyasal reaksiyonlar sonucunda meydana gelen gazlar, yüzey alana doğru yükselirken; ergimiş camı biraz karıştırarak terk ederler. Bu yapılan tüm işlemler yüksek sıcaklık

gerektirdiği için elde edilen camın üzerinde işlem yapılabilmesi ve nihai bir sonuç elde edilebilmek için soğutulması gerekir. Fırın içinde gerçekleşen, cam eldesi olarak adlandırılan prosedürlerdir. Bunlar dört temel başlıkta incelenir: (şişecam, 2007).

- Harmanın fırına verilme aşaması (Harman besleme)
- Harmanın dekompoze olma, reaksiyona girme ve oksitler hlinde znme aşaması (Ergime)
- Habbelerin camdan uzaklaştırılma ve ayrı ayrı eriyiklerin birlikte karışma aşaması
 - Habbelerin ergimiş camdan uzaklaştırılma süreci (Afinasyon)
 - Ergimiş camın karışma süreci (Homojenizasyon)
- Camın istenilen biçimde çalışma sıcaklığına soğutulması (şartlandırma)



şekil 2.12: Cam retimi. (evre ve şehircilik Bakanlığı, 2009)

Cam retim ve tüketim sektörü, ham maddesinin büyük bir kısmını yurtiçinden sağlayan, yüksek ölçekte kullanım alanı olan, sermaye ve enerjinin yoğun kullanımı ile çalışma zorunluluğu olan bir sektördür. Üretilen son ürünün özelliği dikkate alınarak üretimde süreç takip edilir fakat bazen değişen özelliklerden dolayı üretim aşamalarında farklılık görülebilmektedir. Zorunlu olan birincil prosedürlere, üretim tipine göre değişiklik gösteren ikincil üretim prosedürlere ve cam elyaf prosesi aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 2.5: Camın üretim süreci

Birincil Üretim Süreçleri
Harma hazırlama Ergitme Koşullandırma ve şekillendirme Tavlama Kaplama ve dekorlama Kalite kontrol ve ambalajlama Yardımcı tesisler
İkincil Üretim Süreçleri
Ayna üretme Kaplama cam üretimi Otomobil cam üretimi
Cam Elyaf Süreçleri
Harman hazırlama Ergitme Şekillendirme Bağlayıcı hazırlama Direkt kırma Elyaf işleme

2.5. Cam Yüzeylerin Temizliği

2.5.1. Cam Yüzeylerin Temizlenmesi ve İyileştirilmesi

Cam şeritler, soğutma tüneline çıktıktan sonra cam yüzeylerinin temizlenmesi için şartlandırılmış suyla yıkama yapılır. Ardından ortam havası ya da ısı eşanjör/ısı değiştiriciyle ısıtılmış hava yardımıyla kuruma işleme yapılır. Temizlenmeden, yıkanmadan çıkan cam, otomatik ya da manuel gözlem sistemlerince gözlenir. Bu sayede yüzeyde oluşabilecek hatalar işaretlenip hat sonunda hatalı olanlar ayrılıp kırılır.

Camın genel şerit kalitesi ise belirli zamanlarda alınan numuneler üzerinde kalite kontrol elemanları tarafından yapılan çeşitli testler neticesinde belirlenmektedir.

Cam yüzeyinin dealkalizasyon için çeşitli yöntemler bulunmaktadır: Asidik gazlar (kükürt ve nitrik oksitler, HCl), freon uygulamaları vb. Bunlarla birlikte, her bir yöntemin kendine özgü dezavantajları vardır. Yüzey temizliğinde tercih edilecek olan yöntemin hem ekonomik hem de çevre dostu olması gerekmektedir.

Bazıları ozon tabakasına zarar verebilmektedir. Yüzey modifikasyon yöntemleri şekilde açıklanmıştır.

Tablo 2.6: Yüzey modifikasyon yöntemleri. (Kolluru vd., 2010)

Yüzey Alanından Malzeme Uzaklaştırma	Malzeme Değişimiyle Modifikasyon	Yüzeye Malzeme İlavesi
Mekanik Öğütme Patlatma Kimyasal Dağlama Isıl Alev Parlatma Diğer Lazer İşnlama	Difüzyon İyon değişimi dealkalizasyon	Kaplama Plazmadan İyon kaplama PE-CDV Gaz Fazından Sputter PDV CDV Sıvı Fazdan Katı Faza Boyama Seramik kaplama Sol- jel Hibritler

Bütün temizleme yöntemlerinde ve iyileştirme çalışmalarında bu tür uygulamalar için kullanılabilecek kimyasalların, farklı cam yüzeyleri üzerindeki spesifik etkileri ve olması ihtimal etkileri göz önünde bulundurularak genişletilmesi ve düzenlenmesi önemlidir (Kolluru,ve diğ. 2010).

2.5.2 Cam Yüzey Temizliği ve Önemi

Tüm cam ev eşyaları, ekran ve gözlük camları, dış cephe camları şeffaf ve temiz yüzeylere sahip olmalıdır. Fakat dış ortamlara ve atmosferde bazı durumlara maruz kalan cam yüzeyleri saflığını kaybedip, bazı maddelere bulaşmış olur.

Kontaminasyonlar/bulaşmalar, gazlar, sıvılar ya da katılardan, inorganik veya organiklerden oluşabilirler. Partikül ya da film olarak bulunabilirler. Cam üretimi esnasında ve sonrasında, cam yüzeyinde oluşabilen potansiyel kontaminasyon kaynakları; CO₂, SO₂, HCl, H₂O, toz parçacıkları. Dealkalizasyon sonrası oluşan Na₂SO₄, yüzey koruyucu olarak kullanılan PMMA, kâğıt, kesme yağı, vantuz izi, parmak izi, rulo kaynaklı kirlilikler ya da yıkama çözeltilerinin kalıntılarıdır. Kirlilik kaynakları saymakla bitmez nerdeyse sınırsızdır. Ham cam genellikle difüzyon ile kontaminasyonu katkılar. Yüzey kontaminasyonlarının çeşitli

bileşenleri; kimyasal reaksiyon, adsorpsiyon, mekanik işlemler, difüzyon ve ayırma gibi süreçleri, liçleme ve kurutma prosedürleridir.

Genel olarak tercih edilen bilimsel uygulamalar ve yöntemler için, özellikle de film kaplama yapılacak yüzeyler için yüzeyin temizliğinin yeterli ve iyi derece olması gerekir (Pulker, 1999).

Temiz bir yüzey için iki kategoriden bahsedilebilir.

Birinci kategori; Cam yüzeylerindeki etkileşim halindeki mekanizmaların atomik yapıda çalışılması, cam yüzey bilimi çalışmaları ve diğer bilimsel çalışmalar için gereklidir. Temiz yüzeyler, sadece ultra yüksek düzeyde çalışan vakumla gerçekleştirilebilir.

İkinci kategori; Pratik kaplama uygulamalarında önemli olan ‘‘teknik olarak temiz’’ yüzeylerdir. Bu grupta teknik olarak temiz yüzeyler elde edebilmek için temizleme prosedürlerine odaklanırlar. Atmosfer alanında çalışan, vakuma/biriktirme hazinesine gereksinim duyan metot ve tekniklere ayrılmıştır.

Bulaşmaya, cam tipi ve cam parçalarının boyutlarına bağlı, atmosferde temizlik için farklı temizlik teknik ve yöntemleri kullanılır. Klasik temizleme yöntemleri, birden fazla temizleme sıvılarının birleştirilmesiyle yüzey alanı yıkama ve parlatmaya bağlıdır. Geleneksel temizlik sırasında ilk işlem basamağı, yüzey alanı ıslak hidrofil pamuk ya da bezle silmektir. Böylece yüzeyden kiri uzaklaştıran basit bir yöntem uygulanmış olur. Ayrıca bu temizlik metoduna örnek olarak lenslerin, gözlük camlarının ya da aynaların solvent doymuş lens mendiliyle silinmesi de verilebilir.

Klasik teknikte en sık görülen temizleme yöntemi, farklı sıvıların karıştırılıp çözelti elde edilmesi ve yüzeylere uygulanmasıdır. Deterjanlı su ya da iyonlardan ayrılmış su gibi su temelli sistemler, farklı oran ve değerlerde seyreltik yapıda asitler ya da bazlar, klorlu çözücüler, alkoller ya da florlu hidrokarbonatlar gibi susuz temelli sistemler, farklı sıcaklıklarda ya da çözelti buharı halinde kullanılır. Burada hangi çözeltinin uygulanacağını belirleyen etken camın tipi ve bulaşma kaynağıdır. Daldırma işlemi oldukça basit ve sık kullanılan bir tekniktir. Bu işlem şu şekilde yapılır öncelikle cam numunesi sıvı içine daldırılır. Ardından ıslanan

numuneler kısa süre içinde tanktan alınarak kurutulur. Bazı cam türlerinde fiziksel temizlemeyle birlikte kimyasal temizlemeye de ihtiyaç duyulur. Silika gibi asitle kolay çözülmeyen maddeler vardır. Etkili bir yüzey temizliği için çoğu asit 40-80°C aralığında sıcak kullanılır.

Ultrasonik temizleme; ultrason ve kullanıma uygun bir temizleme çözeltisi kullanır. 1950 yılından beri kullanılan bu temizleyiciler, etkisi kuvvetli olup yüzeye bağlı kirlerin uzaklaştırılmasında yoğun fiziksel temizlik sağlar. Bu temizleme işlemi birkaç saniyeyle birkaç dakika aralığında yapılır. Asidik, nötral çözeltiler, bazik veya organik sıvı içeren tankın içinde, elektrikli giriş (titreşimli), mekanik bir çıkışa (titreşimli)dönüştüren sistemle tankın içindeki sıvıda basınç dalgaları oluşturur. Buna kısmi vakum kabarcıkları denir. Ultrasonik temizleme; genellikle optik olarak hazırlanıp işlenmiş camdan polisaj sonrası kalan kalıntıların giderilmesinde kullanılır (Rao, 2002).

Belirtildiği gibi yüzey temizleme, ısıtma, çözücülerle yıkama, UV ve plazma uygulamaları gibi çeşitli tekniklerle gerçekleşir. Bu tekniklerin hepsinin kendine özgü kullanım alanı vardır. Örneğin; çözeltiyle temizleme en geniş kullanım alanı olan tekniktir. Fakat çözelti kirlerinin temizlenmesinde bu teknik yetersiz kalmıştır. Isıtma, temizlenecek yüzeylerin sıcaklık sınırına kadar fayda sağlar.

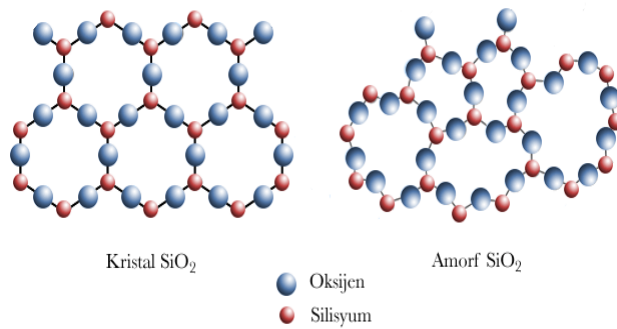
Plazma uygulaması ise sistemin sunduğu özellikle kirletici bağ kuvvetlerinin sınırını aştığı bir tekniktir. Enerjisi, ısı enerjiden çok daha yüksektir. Düşük ısı akımı yüzeylere daha az zarar verir. Cam yüzey alanlarının optimum temizliği genellikle çeşitli tekniklerin birleştirilmesiyle elde edilir. Evrensel bir yaklaşım benimsenmemiştir. Bu tekniklerin tamamı cam yüzeyinin spesifik durumuna uyarlanır.

2.6. Kristal

2.6.1. Kristal Yapı

Katı bir cisim sert ve sürekli olarak görülür. Ancak yapılan deneyler ve çalışmalar, katıların cisimsel özelliklerinin atomlar ya da atom grupların oluşturulduğu temel yapıların sürekli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca kristal yapısının da dış görünümü düzenlidir ve özdeş yapı taşları birimlerinin düzenli ve tekrarlı sonucu ortaya çıkar. Bu birimler katı cismin içinde rastgele dağılmazlar aksine oldukça düzenli bir konumda dururlar. Atom ya da gruplarında düzenli yerleşimin adı kristaldir (Dikici, 1993).

Bütün metaller, birden fazla seramik malzeme ve bazı polimerler normal katılaşma koşulları sağlandığında kristal yapılardan oluşur. Atomların yerleşmesi bazı katılarda ise rastgele düzenlenmişlerdir. Bu yapıdaki katılar kristal olarak nitelendirilemez. Bu yapıda oluşan katılara amorf katılar denilmektedir. Amorf yapıya verilebilecek en güzel örnek camdır. Camın kimyasal yapısı silisyum oksittir. Silisyum ve oksijen atomları rastgele bir dağılım gösterirler. Amorf katılarda bulunan düzenli yapı yalnızca birkaç atomik ya da moleküler boyutta görülür. Bununla birlikte herhangi bir uzun periyodik düzenli bir yapıları da yoktur. Bu katılar, herhangi bir belirli sıcaklıkta katıdan sıvıya dönüşürken bir değişiklik göstermezler. Onun yerine ısıtıldığında kademeli ve sistemli bir şekilde yumuşarlar (Klug vd. 1974). Katıların fiziksel özellikleri, tüm yönlerde ve tüm eksen boyunca eş bir dizi kümelenme yaparlar. Böylece katılar izotropik özelliklere sahip olurlar.



Şekil 2.13: Kristal Yapı ve Amorf Yapı. (Klug, 1974)

Malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri kristallerin yapılarına bağlı olduğundan bilim insanlarının dikkatini oldukça çekmektedir. Kristallerin keşfi maden ve mineral biliminde yalpan çalışmalar ve gelişmelere dayanmaktadır. William Hallowes Miller 1832 yılında kristal ve kristallerin belli bir düzende olduğunu bulmuştur (Deas, 1959).

Ünlü mineralog W. Miller mineraller üzerinde inceleme yaparken, belirli küçük bir bölgenin kendisini tekrarlayan bir yapısı olduğunu fark etmiştir. Kendini tekrarlayan bu en küçük yapıya birim hücre adını vermiştir. Birim hücre kristalin temelini oluşturur ve içindeki atomların türü, sayısı ve düzenlerine göre açıklanır (Kooijman, 2005).

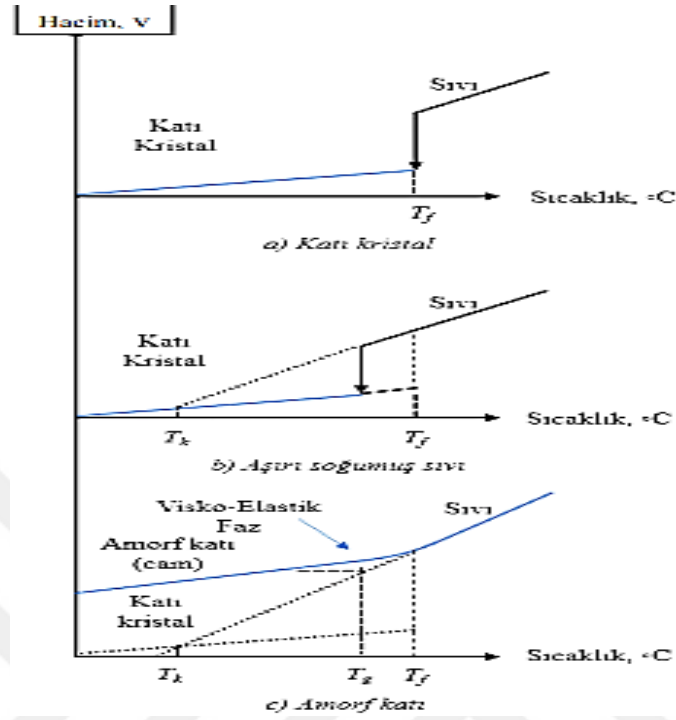
İki boyutlu bir kristalde bulunan ilkel birim hücre, örgü noktalarınca yapılabilecek en küçük alanı olan paralel kenardır. Üç boyutlu bir kristalde bulunan birim hücre ise, küp şeklinin köşesinde yer alan bir nokta 8 küple paylaşılır. Bu 1818 ile sayılır. Ve a_1, a_2, a_3 eksenleriyle ilkel birim hücrenin hacmi aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \cdot a_3|$$

Geleneksel olarak nitelendirilen ilkel birim hücre, kendisini sınırlayan kısa ve eşit örgü vektörleri vardır. Kristal örgü yapısal olarak ilkel birim hücrenin geometrisi ile beraber karakterize edilebilmektedir.

Kristal iki ayrı parçadan meydana gelir. Bu parçalar örgü ve baz olarak ayrılabilir. Bütün kristallerin yapısı örgü ile tanımlanırken örgülerin her birleşim noktasında yer alan atomlar grubuna baz denir. Bu bazların uzayda tekrar özelliği göstermesiyle kristal oluşur. Örgü + Baz = Kristal şeklinde sembolize edilebilir. Aslına bakılacak olursa yapı birimleri kendisini sürekli tekrarlamaz. Belli bir sayıya ulaştıktan sonra fiziksel faktörlerden dolayı kristalin büyümesi durur. Bazı küçük sapmalar yaşansa da sınırsız olmayan büyüklükte bir kristale tek kristal denilmektedir. Tam bir tek kristalde bazların diziliş düzeni, iç simetrik yapısı bozulmadan devam eder.

Camlaşma özelliği gösteren bir sıvının, soğutulduğunda sıcaklığa bağlı olarak kendine özgü hacminde meydana gelen değişimler aşağıda göstermektedir.



Şekil 2.14: Camlaşma özelliği gösteren amorf ve kristalin malzemelere ait sıcaklık entropi yapısı. (Shelby, 2015)

Kristalin yapıdaki malzemelerde Şekil 2.14'a da görüldüğü gibi erime sıcaklık derecesinin altında sıcaklığa soğutma işlemi yapıldığında eriyik içinde atomlar belli çizelgeler dâhilinde tekrar gösteren düzenli yapı oluşturur. Bundan dolayı hacminde azalma yaşanır.

2.6.2. Kristal Örgü

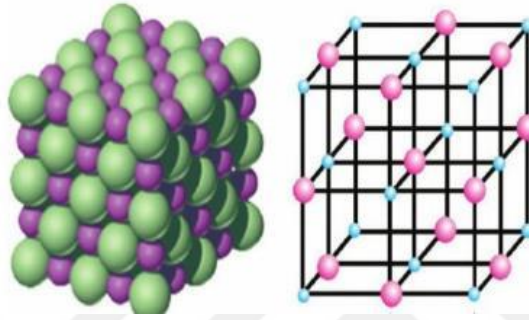
Bir vektör uzay yüzeyinde serbest dolaşamayan ama sınırsız düzenli örgü alanı/konfigürasyon şeklinde yer alır.

Üyelerden her biri aynı alana sahip olan düzenli geometrik birimler dizisi ve iki vektör (a ve b) tarafından etrafa yayılan uzay alanındaki üç boyutlu dizidir. Vektörler(a ve b) tam sayı olduklarında örgü noktası aşağıdaki denklem gibi olur.

$$R_n = n_1a + n_2b$$

Kristal örgü, Sodyum klorür (NaCl)/ örgü (a) ve bir elmas/örgü (b) yapısında ise her iki örgü yapısında farklılıklar içerdiği gözlenmektedir. Birbirinden farklı geometrik örgüler, ek simetri örgü yapısına ihtiyaç duymadan genel bir örgü inşa edilebilirler (Ibach ve Luth, 2009).

Sofra tuzlarının içinde bir yüzü yeşil ve kırmızı noktalardan oluşur. Bu durum ana malzemede birden fazla atomun mevcut olduğu anlama gelmektedir. Böylece bu yapı politomik haldedir. Elmas örgü yapısında yalnızca mavi (tek renkli) nokta vardır. Bu yapılara ise monatomik yapı denilmektedir (Morris, 2007).



Şekil 2.15: Kristal örgü yapısı. (Ibach ve Luth, 2009)

2.6.3. Kristal Sistemi

Kristal sistemi, şekline göre kristallerin adlandırılma tekniğidir. Otomatik örgü düzgün bir düzen de düzen aldırılmış üç boyutlu atomlar ağı olarak bilinmektedir.

Katı olan materyal ise birden fazla görünüme sahip olduğu için ilk görüşte ara yüzey sonsuz görünüm kazandığı görülebilir. Çeşitli maddeler bir den fazla kristal yapının dikkatli bir şekilde ele alınması incelenmesi ile katı materyalin sergilediği yedi ihtimal olan kristal düzeninin bulunduğu ileri sürmektedir. Her bir kristal düzenin belirli dönüş çevresinin varlığı belirtildiği bilinmektedir (Liuve diğ. 2002). Bu kristal sistemler;

İzometrik Sistem

İlk tanımlanan ve en basit olarak tanımlanan kristal sistemdir. İzometrik ya da kübik bir sistemdir. Uzunlukları aynı olan üç eksene sahiptir. Bu sistemde

bulunan üç eksenin tamamı birbiriyle 90° 'de kesişirler. Eksenlerin eşit olmasından dolayı, kübik sistemde bulunan mineraller tek başına kırılma ya da tekdüzelik/izotropiktir.

İzometrik sistemde oluşan mineraller; Elmas, florit, bütün granitler, altın, lapis, gümüş, pirit, sodalit, sfalerit, spinel, lazuli.

Dörtgen Sistem

Dörtgen sistem üç eksene sahiptir ve bu eksenlerin tümü 90° 'de buluşur. İzotermik sistemden ayrılan yanı C ekseninin A ve B eksenlerinden daha uzun olmasıdır.

Dörtgen sistemde oluşan mineraller; Apophyllite, Rulite, Idocrase, Skapolite, Zircon, Wulfenite.

Ortorombik Sistem

Ortorombik sistem, eksenleri 90° 'de buluşan ve üç eksene sahip olan bir sistemdir. Fakat burada tüm eksenler farklı uzunluklardır (Moore ve Smart, 2005).

Ortorombik sistemde oluşan mineraller; Selestit, Andalusit, Krizoberil, Kordiyerit, Jolit, Danburit, Tanzanit, Enstatit, Fibrolit, Hipersten, Sülfür.

Monoklinik Sistem

Monoklinik sistemde de diğer sistemlere bahsedilen 90° 'de buluşan eksenler vardır. Burada farklı olan A ve C kenarlarının ikisi 90° 'de buluşurken B eksenine buna dâhil olmaz. Bu sistemde tüm kenarlar farklı uzunluklardadır.

Monoklinik sistemde oluşan mineraller; Brezilyanit, Krokoit, Datolit, Diyopsit, Jadeit, Lazulit, Makalit, Ortoklaz, Feldispatlar, Sfen, Azurit, Spodumen.

Triklinik Sistem

Tüm eksenlerin/kenarların farklı uzunluklarda olduğu sistem Triklinik sistemdir. Bu eksenlerin hiçbirisi 90°'de buluşmaz (Moore ve Smart, 2005).

Triklinik sistemde oluşan mineraller; Aksinit, Kiyanit, Ambligonit, Mikroklin, Feldispat, Rhodonit, Turkuaz.

Altıgen Sistem

Altıgen sistem, üç eksenli ve dörtkenarlı şekillerin her oluşum olasılığını temsil eder. Burada kristallerin ek bir eksene sahip olmasıyla altı kenar oluşumu sağlar. Bu eksenlerden üçü eşit uzunlukta olup birbirleriyle 60°'de buluşurlar. Dördüncü eksen ise daha kısa olup 90°'de buluşur.

Altıgen sistemde oluşan mineraller; Beril, Apatit, Taaffeit, Çinkoit.

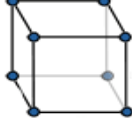
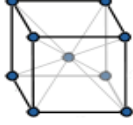
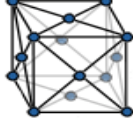
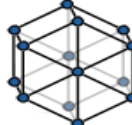
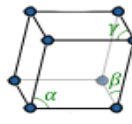
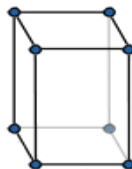
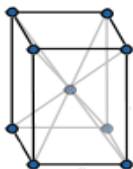
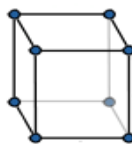
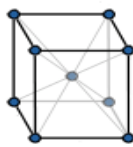
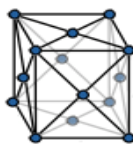
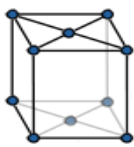
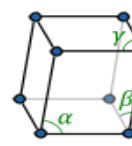
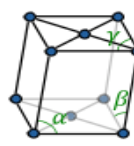
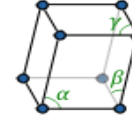
Trigonal Alt Sistem

Mineraloglar bazen altıgen sistemi dış görünümüne göre altıgen ve trigonal olmak üzere iki kristal sisteme bölerler. Bu mineraller, Safir, Koridon, Yakut.

Altıgen sistem bazı araştırmacılar tarafından ikiye ayrılır. Bunlar altıgen ve trigonal sistemlerdir. Gemolojik amaçlarda kullanım için yukarıda belirtilen kategoriler yeterlidir (Moore ve Smart, 2005).

7 Kafes Sistemi

14 Bravais Kafes Yapı

	Temel yapılar	Hacim merkezli yapılar	Yüzey merkezli yapılar	Taban merkezli yapılar
Kübik				
Hegzagonal (altıgen)				
Rombohedral				
Tetragonal				
Ortorombik				
Monoklinik				
Triklirik				

Şekil 2.16: Yedi kristal sistem. (Moore ve Smart, 2005.)

2.7. Kimyasal Güçlendirme

2.7.1. Cam Kaplama Metotları

Cam daha dayanıklı ve daha kullanışlı yapmak için birçok yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları cam kaplama teknikleridir. Kaplama yöntemlerinden biri elektrik iletkenliği sağlarken, bir başka kaplama yöntemi ise cam ürünün kullanım süresinde performansı yüksek tutar. Yüzey kaplamanın amaçları şunlardır;

Derecelendirme, dekor(süs),bilgi verme, optik kullanım özellikleri geliştirme, ısı yapı özelliklerinde ilerleme, elektriksel özellikleri geliştirme, kimyasal yapıyı geliştirme, mekanik özellikleri geliştirme.

2.7.1.1. Vakumla Metal Kaplama

Vakum sırasında buharların alüminyum ve benzeri metallerden film tabakaları yapmak için önceden amaçlanan cam yüzeyleri üzerinde birikmesiyle elde edilir. Bu yöntem bilimsel ve camın yansıtıcılığının önemli olduğu aynaların yapımında kullanılır. Bu tekniğe örnek olarak binalarda tercih edilen yarı şeffaf yansıtımlı camlar ve yarı yansıtımlı camlar verilebilir (Şişecam, 1993).

2.7.1.2. Elektro-İletken Kaplama

Cam; yüzeyinin yapısına eklenen bazı maddelerle birlikte indiyum oksit, kalay oksit gibi belli oksitlerle ince bir tabaka şeklinde kaplanmasıyla elektrik geçirgenliği olarak iletken hâle gelebilir. Günümüzde bu yöntem sputtering olarak tanımlanır ve vakum altında kaplama süreçlerinden geçer. Ayrıca sıcak kaplama tekniğinde olduğu gibi sıcak camın, uygun metal buharı ya da spreyi ile işlem yapılmasıyla elektriği iletebilen kaplamalar yapmak mümkündür. Böylece cam saydam kalmayı başarır fakat kaplamanın kalınlığı ve renginin pigmentine bağlı olarak camda belli oranda yansıma görülebilir. Bu kaplama metodu özellikle

elektronik cihazların bağlantılarını oluşturacak elementi sağlamada kullanılır. Örneğin, hesap makinelerinin göstergeleri bu teknikle hazırlanmıştır. Büyük oranda kullanım alanına bakılacak olursa tren ve uçakların kumanda kabinleri bu kaplama tekniğiyle yapılır. Kaplama içinden elektrik akımı verilerek cam da oluşabilecek buğu ve buzlanma önlenmiş olur. Bu camlar, genellikle renkli yansıma oluşturdıkları için diğer camlardan ayırt edilebilir.

2.7.1.3. Gümüş Kaplama

Gümüş kaplama tekniği gümüş tozunun kimyasal olarak işlenmesi sonucu, camın yüzeyinde birikim sağlanarak uygulanan bir süreçtir. Bu kaplama oldukça yansıtıcıdır. Bundan dolayı termos şişelerinin iç yüzünde ve aynaların sırlanmasında tercih edilir. Kullanılan birçok ayna gümüş çözeltisi ve kimyasal indirgen madde karışımına daldırılarak yapılır. Yüksek kaliteli aynaların yapımında da kullanılacak birçok bu tür kaplama yöntemi geliştirilmiştir. Bu ayna üretim tekniklerinin amacı cam yüzeyi ile sıkı bağlantısı olan gümüşten bir film tabakası elde etmektir. Ayrıca doğal ve fiziksel faktörlerden korumak adına gümüş tabaka önce tamamen bakır ile kaplanıp ardından koruyucu boya ile boyanır (Şişecam, 1993).

2.7.1.4. Sülfürleme

Sülfürleme süreci cam yüzeyinin SO₂ buharıyla teması esasına dayanır. Kükürt dioksit gazı, sodyum oksit ile tepkimeye girerek camın yüzeyinde dumansı bir görünüm yaratır. Buna kükürt çiçeklenmesi de denir. Bu yöntemin esas amacı kimyasal dayanıklılığı arttırmaktır ama ürünün aşınma direncini de artırır. Bu işlem ürün soğutma fırınına yollanmadan önce içine palet ya da toz halinde amonyum sülfat eklenerek yapılır.

Sülfatlanma tekniğiyle yapılan ürünün kimyasal dayanıklılığı diğer tekniklerin olanaklarına göre daha yüksektir. Bu özellikle laboratuvar, ecza şişeleri ve serum gibi dayanıklılık gerektiren ortam ürünlerinin dış yüzeyinde kullanılır (Şişecam, 1993).

2.7.1.5. Soğuk Kaplama

Soğuk kaplama tekniği tıpkı sıcak kaplama da olduğu gibi ürün şekillendirme aşamasından sonra tavlama işleminin ardından ya da buna yakın bir zamanda yapılır. En çok karşılaştığımız soğuk kaplama malzemeleri glikoller, stearatlar, polietilen ve oleik asitlerdir. Bu yöntem genelde şişe ya da kavanozların, kaplama malzemesinin buhara tutulması ya da üstten spreyleneceği şeklinde yapılır.

Soğuk kaplamalar, sıcak kaplama vb. diğer yöntemler kadar dayanıklı değildir. Fakat soğuk kaplama üreticinin, kavanoz ve şişe hatalarını doldurma, etiketleme ve kapaklama işlemleri gördüklerinde etkilendikleri koşullara benzer durumlarda kalite kontrol cihazlarından geçerken yardımcı olur. Sıcak ve soğuk kaplama işleminin bir arada yapılması bu işlemlerden sadece birinin yapılmasına oranla daha fazla dayanıklılık ve performans artış sağlar.

2.7.1.6. Anti-Reflektif Kaplama

Anti-Reflektif Kaplamada cam yüzeyi, optik geçirgenliği geliştiren, yansıtıcılığı azaltan maddelerle kaplama yapılır. Saydam bir madde (örneğin, kriyolit minerali) ile cam yüzeyinde vakum altı birikim yapılır. Fotoğraf makinelerinde kullanılan mercekler bu teknikle kaplanır ve buna bloomed adı verilir. Günümüzde kullanılan çerçeve camlarında kullanılan parlamayan cam yapısı yansıtmayı azaltmak yerine yansıma özelliğini dağıtan ve kıran çok ince çukurluklarla kaplanır.

2.7.1.7. Aşınma Direnci İçin Sıcak Kaplama

Günümüzde aşınma direnci için sıcak kaplama geri dönüştürülerek yapılan şişelerin, dolum hatlarının yüksek hızına, geri dönüşüm işlemlerinin yapılabilmesi, performans artırma sağlanabilmesi için kullanılır. Bu kaplama yapıldıktan sonra ürünün kimyasal direnci ve aşınma artırılarak performans yükseltilir. Böylece sıcak kaplama aracılığıyla artan performansla şişelerin gramajında düşüşe gidilerek üretim verimliliği artabilir. Sıcak kaplama tekniği, cam şişelere, şekillendirme

makinesi aracılığıyla soğutma fırını arasında yapılır. Bir geçit ya da davlumbaz altındaki şişeleri, kaplama ürünü spreyci ve buhar uygulamakla yapılır. Sıcak kaplama uygulamasında genelde titanyum ve kalay türevi metallerde kullanılır. Kaplama esnasında havalandırma oldukça iyi olmalıdır. Çünkü metallerde bulunan klorürler, asidik yoğunlaşmalar ve asit buharı meydana getirir (Şişecam, 1993).

2.7.1.8. Cam Plastik Laminasyonu

Cam plastik laminasyonu süreci, uçak, araba vb. araçların işlenmiş ön camları, kurşun geçirmeyen emniyet camlarının yapımında kullanılır. Ürün fırından geçirilip belirli bir formu olacak biçimde, yumuşaması sağlanarak sarkmalar oluşturulur. Rutubeti alınmış halde olan (PVB)PolivinilButiral plakanın her iki yüzüne, iyice temizlenmiş iki adet cam plaka yerleştirilir. Böylece tüm işlemler rutubetsiz ve tozsuz ortamda gerçekleşir. Sıcaklığı 140°C’de tutularak hazırlanan sandviç düzeni radyan ısıtma tünelinden ve presleme işleminden yapışma yapılır. Soğutma işlemi ise tempolu ve oda sıcaklığı derecesinde yapılır. Bu işlem sonunda cam kırılırsa yüzeyde bulunan cam kırılırken aradaki yapıştırıcı plaka üzerinde yerini korur ve dağılmaz.

2.7.1.9. Cam Kaplama

Kullanılan yöntem kolay yüzey ilave işlemi değildir. Şekillendirme projesinin bir yapısını oluşturmaktadır. Bunun ile ilgili olarak tekniğin süreci; aranan nitelikleri elde etmek neticesi ile bir camın başka bir cam ile kapatılmasıdır. Bu yapı ile ilgili farklı süreçler vardır. Bunlardan birkaçı hafif, sert opal züccaciye ürünlerinin üretimidir. İnce yapılı yoğun opal cam yüzeylerin havanın şartlara, temizleme ve gıda asitlerine bağlı dayanma düşüktür. Züccaciye ürünlerin üretimi için pürüzsüz ve fazla opal camdan bir şerit; ısı genişleme kat sayısı kendisinden daha alçaktır. Fakat kimyasal dayanma yapısı daha yüksek aşırı ince iki rengi olmayan cam tabaka arasında tost görünümlü haline getirilir tost haline getirilmiş (kompozit) cam tabaka döner dolap şekline benzeyen dikey makine görünümünün üzerinde yer edinen bir kaba konulur. Cam vakum tabakasının içi emildikten sonra

fazla kalan kısımlar kalıbın üzerine konulan giyotin ile ayrılır. Şekle girme işlemi yapılan ürün güzel görünümüne kavuşturur ve atmosfer püskürtme ile katılaştırılma işlemi yapılır. Fakat asıl dayanıklılık ürünün iç yüzeyi ile dış görünümü arasında ki ısı genişleme uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Fazla genişleme sayısı olan iç yüzey soğutma ile karşılaşınca küçülür ve o sırada katılmış olan alçak genleşme katsayılı dış görünüm baskı yapısı altında bırakır. Cam yüzey diğer şekilde optik, elyaf görünümündedir. Bu nokta da kırılma indeksi olarak yüksek olan bir cam parçalanma indeksi düşük olan bir cam ile kaplanmış bu yapı ile yapılan optik elyaf ışığı iç yansıma ile gösterir. Bu yapıdan tıbbi endoskopların yapılışında ve telekomünikasyon da değerlendirilir.

2.7.1.10. Kimyasal Sertleştirme

Kimyasal sertleştirme işlemi sırasında belli bir cam formunda olan ürün, ergimiş yapıda alkali tuzu banyosuna batırılır. Yapılan bu tavlama işleminin sonrasında işlemin üzerinde bir sıcaklıkta, cam yüzeyindeki sodyum iyonları ile lityum iyonları yer değiştirir. Bu ürünün dış yüzeyinde baskı ve gerilimle bir tabaka oluşturur.

Bu tekniği uygulamanın başka bir yolu ise cam yüzeyinden küçük çap yapısında olan iyonlar uzaklaştırılıp bunların yerine büyük çap yapısına sahip iyonlar sokulur. Örnek verilecek olursa camın bağl gerilim noktasında, sodyum iyonları potasyum iyonlarıyla yer değiştirilerek yapılan çalışmalar gösterilebilir. Bu tür yöntemlerin kullanımı ekonomik değildir. Hem zamandan hem de maliyet açısından yorucudur. Kullanım alanı da oldukça sınırlıdır. Uzay araçları ve süpersonik uçakların pencerelerinde kullanılır.

2.7.2 Camın Mekanik Mukavemeti

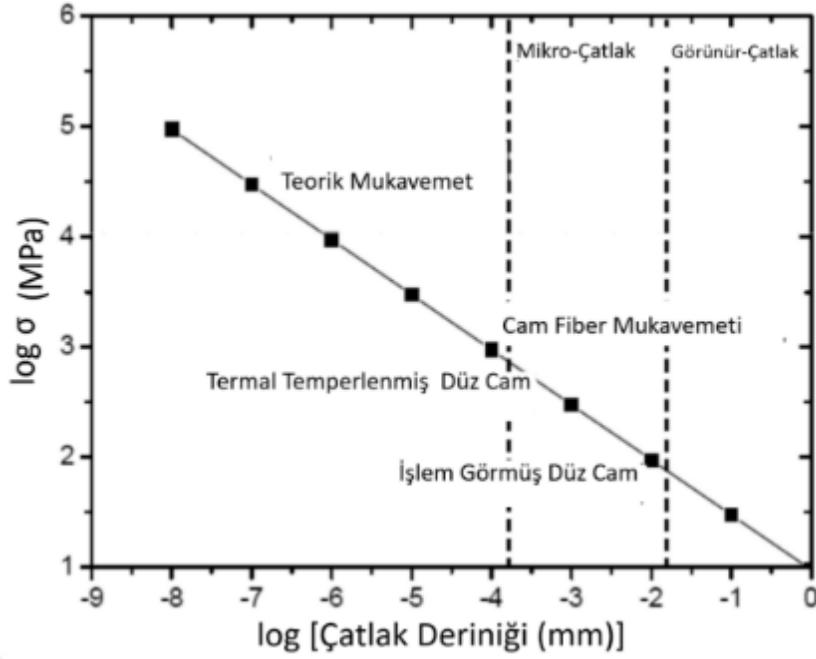
Camın dayanıklılığını artırmak için oluşturulan kimyasal güçlendirme çalışmaları cam üretim firmaları tarafından yapılmaktadır. Kimyasal güçlendirme çalışmalarına ağırlık verilmesinin nedeni; cam kalınlığında inceltme, ısı temperleme yoluyla ince camların uygun mekanik güce teorik olarak ulaşamaması,

camın mekanik mukavemetinde azalma, ısıl temperleme çalışması sonunda cam yüzey alanında kesme, çizme, şekil verme gibi işlemlerin yapılamamasıdır.

Mekanik mukavemeti arttırılan camlar bilgisayar, telefon, tablet, televizyon ekranları, ince düzcam teknolojileri, otomotiv camı ve daha birçok alanda ve sektörde kullanılmaktadır. Bu teknolojik çalışma iyon yer değiştirme aşamalarına bağlıdır. Camın yüzey alan kompozisyonunda değişiklik yapılır. Bu değişiklik kontrollü bir şekilde yapılır. Kontrolü difüzyon sağlar. İyon yer değiştirme işleminde camın birçok özelliği modifiye edilebilir. Geleneksel yöntemde banyoya daldırma süreci ile gerçekleşmektedir (Kistler, 1962).

Difüzyon, güçlendirme ve iyon yer değiştirme işlemleri sürecinde sektörde üretilen en önemli ürünler alkali alüminasilikat cam yapısına sahip Gorilla, Corning, Glass, AsahiDragontrail ve SchottXensation'dur (Geithe, 2011). Teknolojik bu gelişmede ön ısıtma aşamasından geçen camlar 460°C sıcaklıkta eriyik yapıda içinde potasyum tuzu banyoda bir süre bekletilir. Cam yüzey alanındaki sodyum iyonları ile potasyum iyonları yer değişir. Camın yüzeye yakın alanında sodyum iyonlarına nazaran daha büyük olan potasyum iyonları baskı gerilmesine neden olur. Bu gerilme camın mekanik mukavemetinde 3/5 kat artış göstermektedir (Shelby, 2005).

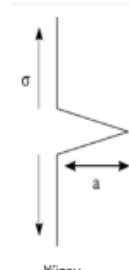
Cam malzemenin kırılmasındaki en etkili faktör yüzey alanda oluşan mikro ve makro boyutlardaki çatlakların cam merkezi yönünde büyüyerek ilerlemesi ve genişlemesidir. Camın yüzey alanında üretimden, kesimden veya camın kullanımından kaynaklı çatlaklar oluşabilmektedir. Cam yüzeyinde görülen çekme gerilmesiyse, cam yüzey alanında ya da kenarlarında oluşan bu çatlakların hızlı bir şekilde camın merkezine doğru büyüyerek, genişleyerek ve yeni çatlak oluşmaktadır. Bu durum camın kırılmasının sebebi olmaktadır(Geithe, 2011)



Şekil 2.17: Mekanik mukavemet – Çatlak boyu (Carturan, vd., 2007)

Griffith, 1921 yılında bu konu üzerinde bir teori geliştirmiştir. Bu teori cam gibi kırılğan yapıdaki malzemelerde mukavemeti açıklamaktadır. Camda görülen hataları dikkate alarak gevrek yapıdaki malzemelerde dayanımı ve kırılmayı açıklar. Cam ve cam yapısındaki malzemelerde yüzey arttıkça dayanım gücü azalmaktadır. Ayrıca yüzey alanının artması ile cam yüzey alanında hatalarında artmakta olduğu görülmektedir. Griffith tarafından ortaya atılan teoride camın kırılmaya karşı dayanabileceği en yüksek gerilim değeri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplama denklemi aşağıda yer almaktadır (Karlsson, 2012).

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}}$$



σ: Çatlakta ilerleme olabilmesi için gerekli olan kritik stres(Pa)

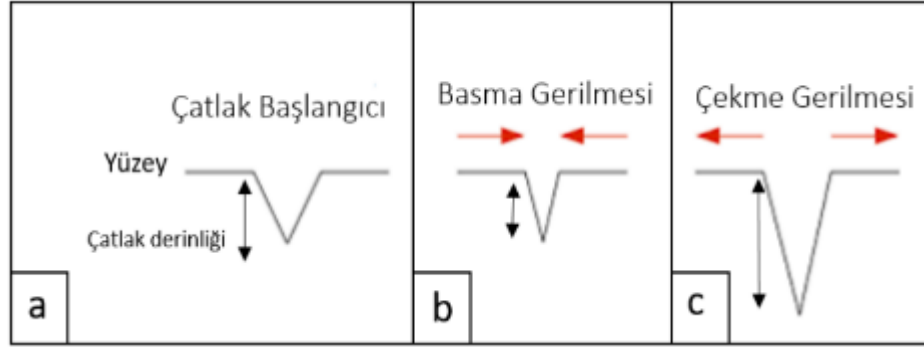
E: Young's modülü (Hacim katsayısı)

γ: Spesifik kırılma yüzey enerjisi

a: Hatanın derinliği(m)

Camın dayanıklılığı, cam yüzeyindeki hataların derinliğine ve cam yüzeyindeki dağılımına bağlıdır. Bu dağılım metotlara göre açıklanabilir. Örneğin, Weibull ya da Gauss dağılımı camın kalınlığına ve türüne göre değişiklik göstermektedir (Kellman, 1993).

Cam yüzeyindeki çatlağın maruz kaldığı gerilim çeşitleri ve bunların çatlak üzerindeki etkileri Şekil 2.18’ de gösterilmiştir. Burada cam yüzeydeki çatlak ve yüzey alanda oluşan derinliğe yer verilmiştir. Cam yüzey üzerinde uygulanan basma gerilemesi çatlağı engelleme yönünde faaliyetlerde bulunur. Bu durum çatlağın boyunda kısalma meydana getirir. Çekme gerilemesi ise basma gerilemesinin tersine çatlağın hızla ilerlemesine neden olur (Carturan, vd., 2007).



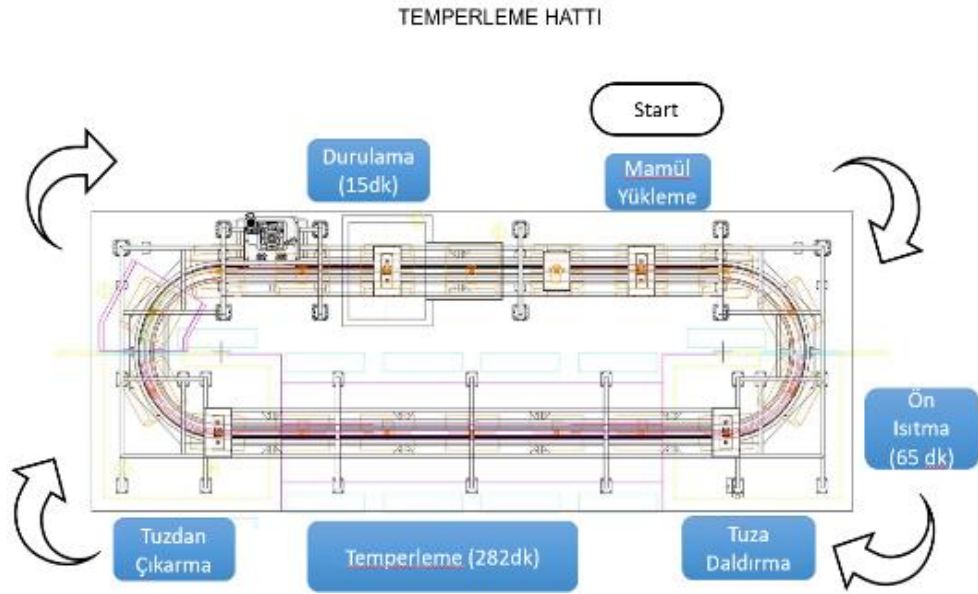
Şekil 2.18: Cam yüzey alanında çatlak ilerlemesi (Kellman, 1993)

Cam mukavemetini arttırmak için cam yüzeyindeki hatalardan kurtulmak ve çatlağın önüne geçmek gerekir. Bu çalışmaları yapabilmek için en çok tercih edilen yöntemler şunlardır;

- Özel kaplama yapma,
- Alev parlatma işlemi yapma,
- Lamine çalışması yapma,
- Basma gerilemesi uygulama(Isıl ve kimyasal temperleme aracılığıyla).

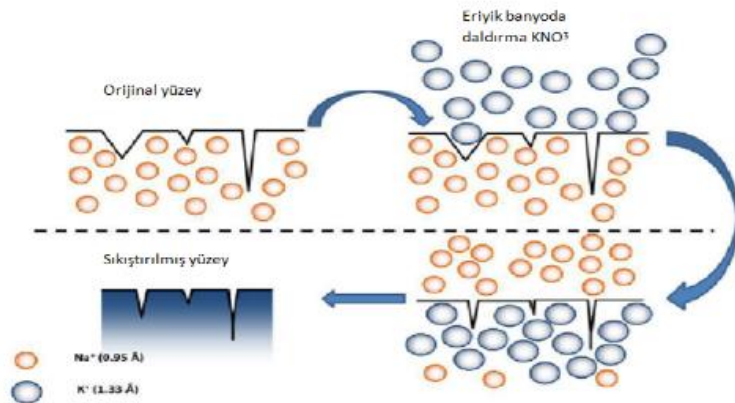
2.7.3 Kimyasal Temperleme

Cam mukavemetini sağlama yollarından biri olan kimyasal temperleme cam yüzey alanında belli bir basma gerilimi oluşturarak alanda çatlak oluşumunu ve çatlaklarda ilerlemeyi engeller. Bu teknikle temperlenen cam, asma gerilemesine uğrasa bile çatlağın genişlemesine ve sonunda plastik şekil gibi değişerek kırılmaz. Temelinde difüzyon mekanizmasıyla çalışan iyon yer değişimi işlemi vardır.



Şekil 2.19: Kimyasal temperleme hattı (Şişecam) (Patent Başvuru 2018/01566).

Cam mukavemetinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için kimyasal temperleme ya da tavlama şu şekilde gerçekleşmektedir. Eriyik halde bulunan iyonlar ile cam yapısındaki alkali iyonlarının değişimi banyoya daldırılarak yapılır. Temperleme işlemi sonunda cam darbelere dayanıklı hale gelir. Bu yapıyı camın üretim sürecinde sıkıştırma gerilmesi, cam işlemi ortasında ise çekme gerilmesi yapılarak kazanır. Küçük iyonik yapıdaki yarıçap ve değerlik büyük oranda hızlı difüzyon demektir. İyon yer değiştirmeleri Fick'in 1. ve 2. Yasaları doğrultusunda açıklanır (Hemans, 2004).



Şekil 2.20: Kimyasal temperleme işlemi. (Şişecam)

2.7.3.1. Difüzyon

Gaz, sıvı ya da katı hallerdeki türlerin rastgele hareketlerin sonucunda atomların, moleküllerin ya da iyonların, sistemin bir alanından diğer bir alana taşınan bir fiziksel soğurmadır. Bu süreçte iyon, molekül ve atomların hareket yönleri hakkında yorum yapmak mümkün değildir. Difüzyon ilk olarak matematik alanında Fourier tarafından tanımlanmıştır. Fick'in ısı iletimi yapısı ve difüzyon arasındaki benzerlikleri keşfetti. Böylece difüzyonun temel açıklaması Fick'in birinci yasası ile yapılır. Camların özellikleri, cam yapısında bulunan iyonların difüzyonu aracılığıyla kontrol edilir. Camı, alkali iyonlar için izotropik geçirgen bir malzeme kabul ederek Fick yasası ile matematiksel olarak cam yapısındaki iyonların hareketi tanımlanabilmektedir (Shelby vd., 2005).

Fick'in Birinci Yasası

Difüzyon, akı iki bölge arasında olan derişim ile ilişkilidir. Burada oluşan eşitlik derişimde olan fark temel alınarak tekrar yazılırsa Fick'in 1. Yasası olarak tanımlanan eşitliğe ulaşılır. Derişim gradienti ‘‘sıfır’’ olana kadar devam eder. Uzamsal boyutta, yasa, en yaygın biçimin molar yapı temelde olduğu çeşitli şekillerde yazılabilir:

$$J = -D \frac{d\phi}{dx}$$

J : Bir difüzyon akı olan, boyut olan, madde miktarı, zaman, alan. Ayrıca J , belli bir birim zaman aralığınca bir birim alandan geçecek madde miktarını ölçmektedir.

D : Birim zaman başına alan ve difüzyon katsayısıdır.

ϕ : Birim hacim başına düşen madde miktarı yoğunluğu.

x : Uzunluk konumu.

D , Einstein-Stokes ilişkisine göre akışkanın viskozitesine, sıcaklığına ve parçacıkların boyutlarına bağlı olarak difüze parçacıklarının karelenme hızıyla orantılı yapıda olur. Seyreltik su yapısındaki çözeltilerde, çoğu iyonun difüzyon katsayıları benzemektedir. Oda sıcaklığında aşağıda belirtilen değerler görülür.

İki ya da daha fazla boyutlarda kullanmamız gereken ∇ , del ya da gradyan birinci türevi genelleştirir operatör, böylece

$$\mathbf{J} = -D\nabla\varphi$$

burada $\mathbf{J}$ difüzyon fluks vektörünü simgeler.

Tek boyutlu difüzyon oluşturma sürecinde itici güç, miktardır $-\partial\varphi/\partial x$, ideal karışımlar için yoğunlaştırılmış gradyandır.

Fick'in İkinci Yasası

Fick'in ikinci yasası, difüzyonun yoğunlaşma zamana göre nasıl değiştiği tahmin edilir. Bu durumda kısmi diferansiyel denklemi tek boyutta şu şekildedir:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}$$

- ∂ boyutlarındaki yoğunlama [*madde miktarı, uzunluğu*⁻³],

Örneğin; mol / m^3 ; $\partial = \partial(x, t)$ x konumuna ve t zamanına bağlı gerçekleşen bir fonksiyondur.

- t zamandır, (s).
- D [*uzunluk boyutlarında difüzyon katsayısıdır*^{2 kez}⁻¹], örneğin; m^2 / s

- x konumdur (*uzunluk*), örnek m

İki ya da daha fazla boyutta olan, ikinci türevi genelleştiren ve denklemi elde eden yapıdaki Laplacian $\Delta = \nabla^2$ 'yi kullanmalıyız.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \Delta \varphi$$

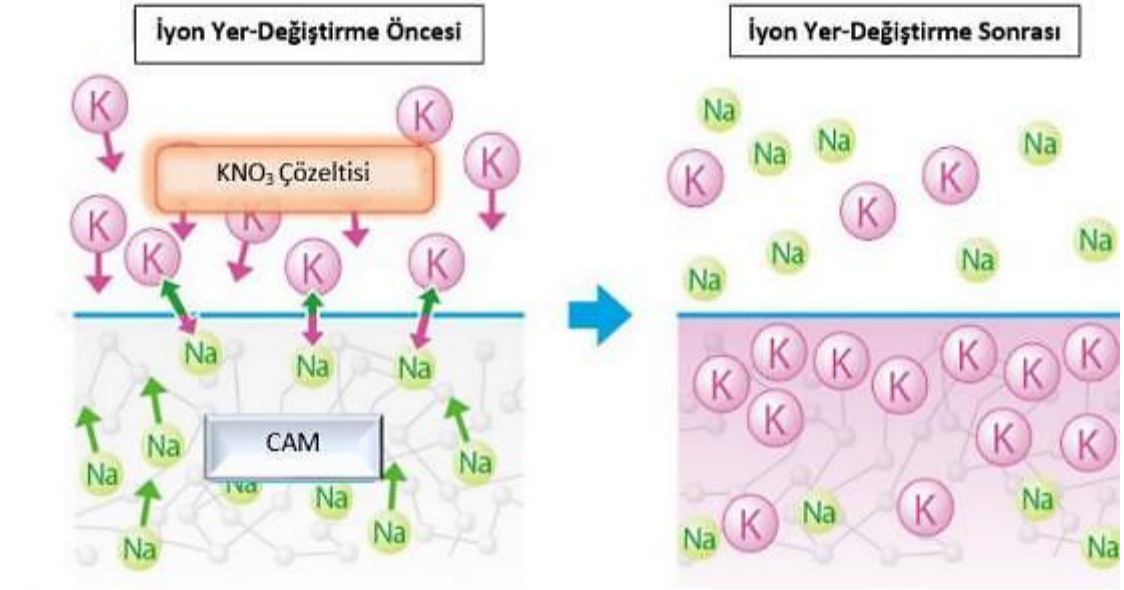
Fick'in ikinci yasası ise Isı denklemi ile aynı matematiksel yapıya sahiptir. Temel çözümü, ısı iletkenliğini değiştirmekten ayırdır fakat Isı çekirdeği ile aynıdır. Difüzyon katsayısı ile D :

$$\varphi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

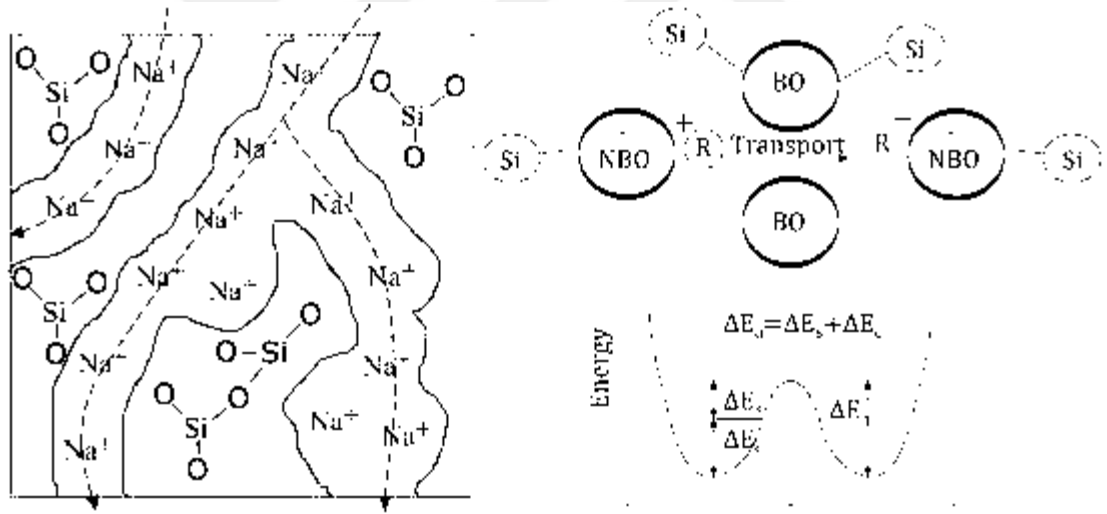
2.7.3.2. Camda İyon Yer Değiştirme

Cam yüzey kompozisyonunu değiştirmek için iyon yer değiştirme yöntemi kullanılmaktadır. Mobil A iyon özelliğindeki bir cam, diğer bir B İyon özelliğine sahip olan ortamda zorunlu olarak bulundurulmasıyla ve ısı şartlarına bağlı olarak gelişen tepkiyle aktivasyon enerjisinin aşılması durumunda oksit camda bulunan iyon yer değiştirmektedir.

Bu süreç içerisinde, camda bulunan iyonlar cam maddesinin dışına yayılırken, o ortamda hazırda bulunan iyonlar ise camın içerisine yayılarak geçiş yapmaktadır. Yayılımın ana olayı, yoğunlaşma gradyanları aracılığıyla iletimi sağlanan bir kütle alışverişi olmaktadır. Yer değiştirme ve iyon maddelere yönelik gerçekleşen yayılımlar tarafınca denetimleri yapılmakta olduğundan yayılım faaliyetleri kontrollü süreç özelliklerini göstermektedir(Crank,1979).



Şekil 2.21: İyon yer değiştirme sürecinin gösterimi(Crank,1979) .



Na:Sodyum O:Oksijen

BO: Bor-Oksijen NBO: Si-O - köprü yapmamış oksijen

Şekil 2.22: Cam yapısındaki iyonların difüzyon yollarının şematik gösterimi(Crank,1979).

$$\bar{D} = \frac{D_A D_B}{\gamma_A D_A + \gamma_B D_B}$$

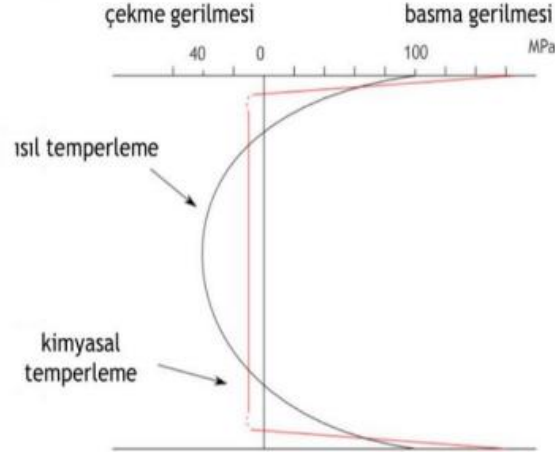
- D_A, D_B : İyonların difüzyon katsayıları (cm^2 / s)

- γ_A, γ_B : İyonların mol fraksiyonu Her iki yüzey alanda da yayılmış olan iyonların difüzyon kinetikleri arasındaki farklılıkları anlamak amacıyla, difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri belirtilmektedir.

$D(C)$ difüzyon katsayısı Matano-Boltzman yaklaşımı (eşitlik) ile uygun olarak ölçüm yapılabilmektedir (Crank,1979).

2.7.4 Kimyasal Güçlendirme

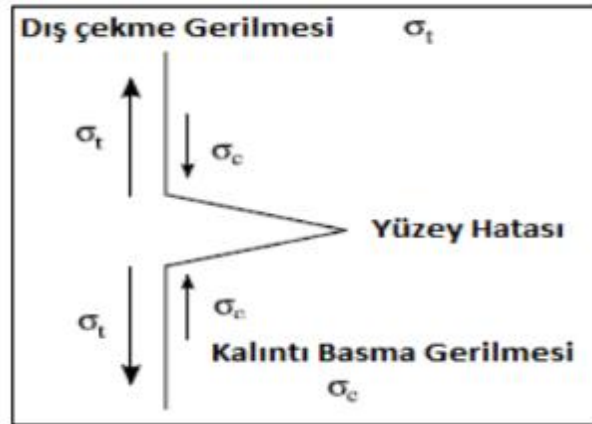
Cama güçlü bir yapı kazandırmak amacıyla alkali iyonları arası değişimler uygulanmaktadır. Camın yüzey bölgesine yakın olacak şekilde kompresyon katmanları oluşmaktadır. Kimyasal güçlendirme süreci T_g 'nin alt seviyede ki sıcaklığında meydana gelmektedir. Camın yapısında yer edinen iyon ile ondan daha büyük orandaki iyonla yer değiştirmesi, yer değişiminin meydana geldiği ortamda iç bölge üzerinde çekme gerilmesine sebep olmaktadır. Ticari sektörde en çok bilinen ve açığa çıkartılan iyonun yer değişimiyle kimyasal yapıyı güçlü hale getirme, camın iç yapısında yer alan sodyum kaynağındaki iyonların eriyik halde bulunan tuz banyosunda muhafaza edilen potasyum iyonlarıyla yer değiştirmesi sürecidir. Ticari alanda bu alkalilerin daha gözde olmasının sebebi, her iki grup alkalinin diğer alkalilere kıyasla ekonomik olması ve sodyum ile potasyum uyumunun olumlu yönde interdifüzyon katsayı oranını içermesidir.



Şekil 2.23: Temperleme sonrası oluşan kalınlık - gerilim profili (Greaves, 1985)

Cam mukavemetini azaltan yüzey hataları ve mikro çatlaklar yukarıda anlatıldı. Cam yapısındaki mukavemeti arttırmak için cam yüzey alanında oluşan ve oluşabilecek çatlakların ilerlemesinin önüne geçmek gerekir. Şekil 2. 23’ de bu işlemin genel mekanizması gösterilmiştir. Güçlendirme çalışmaları ile mikro çatlak ilerlemesinin önüne geçilir. Yüzey alana yakın bölgede basma işlem katmanının oluşturulması çatlakın büyümesini durdurur.

İyi bir mukavemet için basma katman değeri ($C_d > 50 \mu m$) cam yüzey alanda yer alan derinlikten daha büyük olması gerekir. Hata derinliklerinin genelde 1-10 μm arası bir değerde olduğu, basma katmanının ise genelde en az 30 μm olması gerektiğini öngörür (Varshneya, 2001).



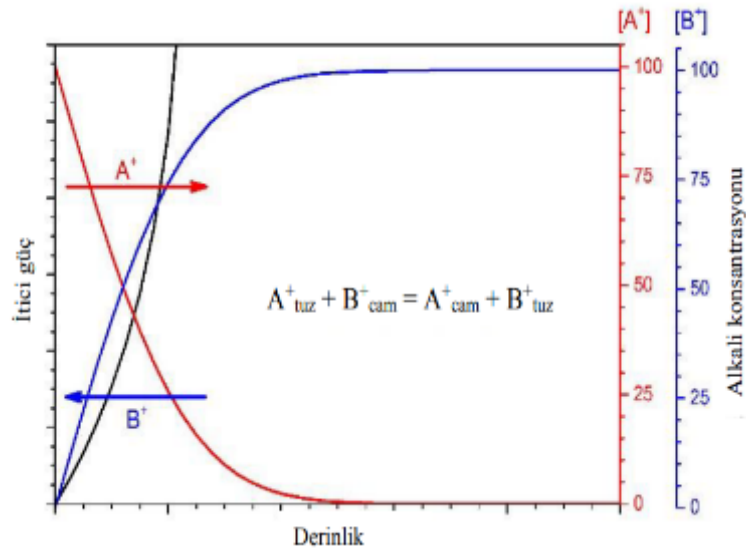
Şekil 2.24: Cam mekanik mukavemeti artırma işlemi şeması

(Varshneya, 2001).

Camın mukavemeti, yüzey hatalarının derinliğinden etkilendiği gibi bu hataların cam yüzey alanında dağılımı da etkilidir. Bu dağılım, Gauss dağılımı ya da Weibull dağılımı gibi cam kalınlığına ve türüne göre değişim gösteren uygun istatistiksel dağılım yöntemlerince açıklanabilir (Kellman, 1993).

Mukavemet arttırma işlemi sırasında reaksiyon T_g 'nin altında ir değer olduğu için camda deformasyon oluşma riski yoktur. Bu işlem mekanik mukavemeti arttırdığı gibi camın termal sertliğini, dayanımını, çizilmeye karşı korunumu da artırır.

İyon yer değiştirme ile yapılan bu işlem kontrollü difüzyon aracılığıyla tamamlanır. İyon yer değiştirme aşamasından sonra cam yapısı asit dayanımına düşük olur. K'un mobilete oranı Na'a daha az olması özdirenç yapısının artmakta olduğunu gösterir (Karlsson, vd., 2010).



Şekil 2.25: İyon değişiminde yer alan kimyasal potansiyel, bağlı itici güç ve alkali konsantrasyonu (Kellman, 1993).

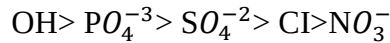
İyon yer değiştirme interdifüzyonu ise camın kimyasal üretim ve yapısına bağlıdır. $Al(Alkali / Al_2O_3=1)$ ve Zr cam kompozisyonlarında en yüksek difüzyon işlemi görülür (Varshneya ve W.C, 1992). Bu camların yüksek difüzyon işlemi görülmesinin sebebi alüminyumun kordinasyon değerinin 4 olması ve buna bağlı olarak sodyum iyonlarının ağ yap içerisinde bağlantı zayıflığı yaşamasıdır. Soda kireç silikat camlarında difüzyon bu kadar iyi değildir.

Çünkü CaO miktarındaki artış iyon yer değiştirme işlem sürecini olumsuz etkilemektedir(Donald, 1989) Cam kompozisyonları değıştikçe yüzey kompresyonlarıda değışiklik göstermektedir. Tablo 2.4'te cam yapıları ve yüzey kompresyonları verilmiştir.

Tablo 2.7: Cam kompozisyonu ve yüzey kompresyonları (Varshneya, 1992).

Cam	Güçlendirme	Yüz Kompresyonu
Borosilikat cam tip 1 (Orta-genleşme)	Orta	300(Cd= ~ 25 µm)
Soda kireç silikat	İyi	400-700(Cd= ~ 25-30 µm)
Alkali alümina silikat	Çok iyi	300-1000(Cd= 50 µm-1mm)
Silika camı	Yapılamaz	
Kurşun içeren kristal	Zayıf	50-150
Borosilikat cam (Düşük-genleşme)	Zayıf	50-150

İyon yer-değıştirme de tabaka kalınlığı 25-50 µm arasında yer alır. Alkali iyonları interdifüzyomuna eriyik tuzdan cama kadar oksijen difüzyonu da eşlik eder. Basma gerilmesi, difüzyon tabakasında K" yoğunluk artışı ile doğrusal orantıda ilerler. Anyonun da yer-değıştirmeye etkisi bulunmaktadır. $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, biçiminde anyonların mukavemet kazandırma sıralaması aşağıda belirtildiği gibidir:



İyon yer-değıştirme sürecinde en çok eriyik KNO_3 tercih edilir. K_2O yoğunluğu yüzeyde %20 ye kadar ulaşabilir. Birçok kompozisyon için işlem sıcaklığı 550°C 'nin altında olmaktadır. Bu tuzun bazı dezavantajları vardır. Örnek verilecek olursa buharı oldukça korozif yapıdadır. (Yunqiu, 1986)

İyon yer değıştirme işlemi uygulanmış cam, uygulama sonrası T_g 'nin üstünde bir sıcaklıkta ısıtılması durumunda iyon yer değıştirme aracılığıyla yapılan etki tamamen ortadan kaybolur.

Yer değıştirme tepkisinin verimi banyo içindeki safsızlıklar şu şekilde etkiler;

- Ara yüzeyde engel oluşturması nedeniyle yer değıştirme hızını azaltma,
- Son üretilen ürünün mukavemet değerini azaltarak,

- Cam yüzey alanında lekeler bırakarak etkilemektedir

Bundan dolayı eriyik tuzun kirlilik oluşumunu önlemek için kalitesinin sıklıkla kontrol edilmesi gerekir(Kellman, 1993)

- Kirlilik kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir:(Carturan, vd., 2007)
- Kazara ya da bilinmeden banyoya düşen kirlilikler,
- Orijinal tuz yapısında bulunan safsızlıklar,
- Banyo malzemesinin aşınması ile eriyik tuza karışan kirlilikler,
- Cam yapısından dolayı ortaya çıkan ve banyoya karışan iyonların yaptığı bileşikler.

İyon yer değiştirme sürecinin verimliliğini etkili olan faktörler şu şekilde sıralanabilir.

- Sıcaklık
- Cam kompozisyonu
- Süre
- Tuz kompozisyonu
- Cam ve tuz çözeltisi arasında bulunan ara yüzey
- Tuz banyosunda bulunan safsızlıklar
- Tuz banyosunun pH'sı
- Yapısal rahatlama durumu (Ingram, vd., 2000)

Birçok kimyasal temperleme tekniği vardır. Örneğin;

- Tek iyon bulunan tuz banyosu
- İki tuz bulunduran tuz banyosu (Li ve Na)
- Tek aşamalı iyon yer değiştirme
- Birden fazla aşamalı iyon yer değiştirme:
 - ✓ İyon çiftinin yer değiştirme tepkisi
 - ✓ İyon yer-değiştirme ile orijinal iyonum yeniden yapıya katılması ya da yeni bir iyonun yapıya katılması

- İlk olarak ısı temperleme daha sonra kimyasal temperleme (Bartholomew, vd., 2017)
- İlk olarak asit aşındırma daha sonra kimyasal temperleme (Marusak, 1967)
- Kimyasal temperlemeyle birlikte sol/gel kaplama yapma (Carturan, vd., 2007)
- Elektrikli yüzey alan destekli kimyasal temperleme (Karlsson, 2012)
- Sonik destekle yapılan kimyasal temperleme (Karlsson, 2012)

Kimyasal temperleme için Ar-Ge çalışmaları yapılmaktadır. Örneğin, banyo teknolojisinin yanına buhar fazı, püskürtme teknolojisi ve macun gibi farklı temperleme çeşitleri geliştirilmiştir(Karlsson, 2012).

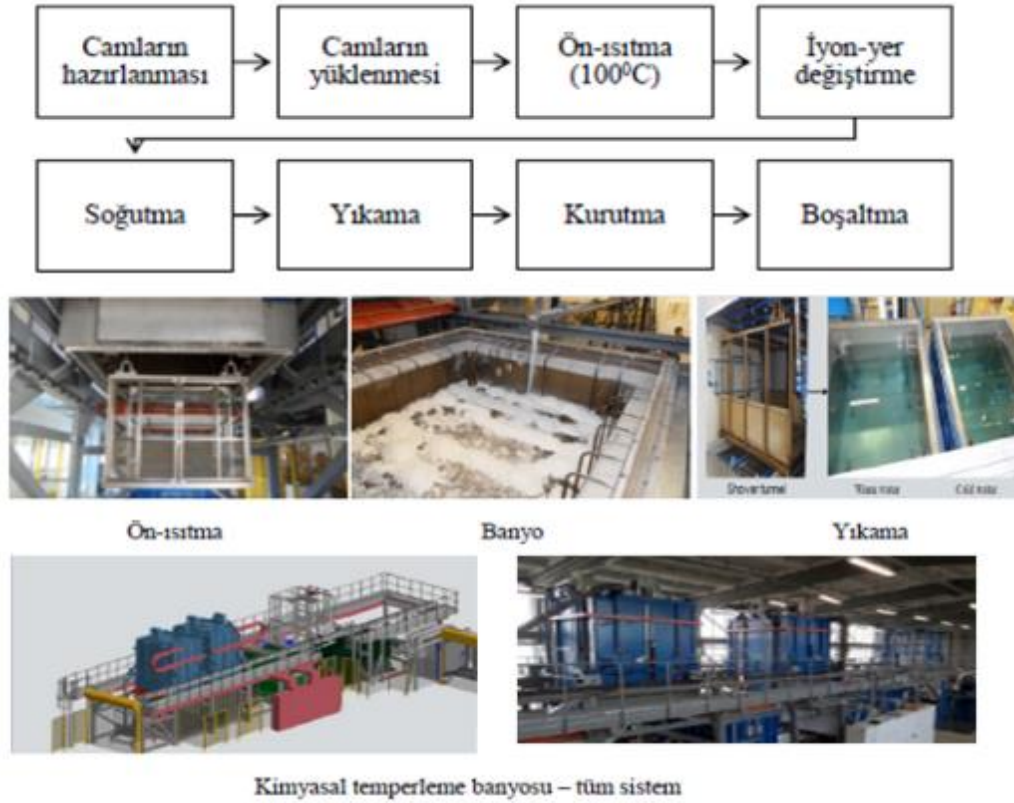
Yüzeye macun uygulanma teknolojisi cam yüzeyine çok iyi bir şekilde ve boşluksuz kaplandığında eriyik tuz banyosunda elde edilen mukavemetle aynı güçlendirme elde edilir. Fakat macunun yüzey alandan temizlenmesi oldukça zordur (Patschger, 2013).

Tablo 2.8: Isıl temperleme ve kimyasal temperleme karşılaştırılması.
(<http://www.bycunited.com/home.html>)

	Isı Temperleme	Kimyasal Temperleme
Kolaylık	Kolay	Zor
Güçlendirme sonrası mekanik işlem	Yapılamaz.	Kesim ve işleme yapılabilir.
Ani kırılma	Olabilir.	Olamaz.
Parçalanma	Küçük parçalar olur.	Büyük parçalar olur.
Max mukavemet	175-400 MPa	250-1000 MPa
Üretim maliyeti	Ucuz	Pahalı
Cam kalınlığı	2 mm'den büyük	0,3-15 mm arası
Optik kalite	Distorsiyon	Çok başarılı, iyi
Süreç süresi	Çok kısa, hızlı	Çok uzun, yavaş
Süreç sıcaklığı	>T _g	<T _g
Camın termal genleşmesi	Yüksek değerler gerekmektedir.	Önemli değildir.
İç- çekme gerilmesi	Yüksek	Düşük
Basma katmanının derinliği	0.2 t	10- 100 µm
Şekil	Şekilli camlar için kompleks yapımı zordur.	Düz kompleks yapılabilir.

2.7.5. Cam Mukavemeti Banyo Teknolojisi

Banyo teknolojisi ile yapılan kimyasal temperleme işlem akışı şu şekildedir; (Technavio, 2018-2022).



Şekil 2.26: Banyo teknolojisi ile yapılan kimyasal temperleme işlem akışı

2.8. Mekanik Bulaşık Yıkama

2.8.1. Yıkama İşleminde Yer Alan Faktörler ve Mekanizmalar

Bulaşık yıkama faaliyeti, bardak, tabak, çatal, bıçak, kâse ve bıçak gibi mutfak araç gereçlerinin üzerinde kalan yemek artıklarının ve kirlerin tamamen temizlenmesi adına bu araç gereçlerin elde ya da makinede yıkanarak temizlenmesi olarak bilinir.

Burada yıkama işleminin temel prensibi; mekanik bir etki ile sıcak ortamda deterjanın yayılması ve biçimde kir ve kalıntıların yüzeyden uzaklaştırılması

ardından durulama işlemi ile deterjandan da aranılır. Yıkama işlemi bittikten sonra kirli su sistemden dışarı atılır ve tabakaların kurumasıyla işlem sonlanmış olur. Temizleme sürecinin tamamında etkili olan etkenler kir, yüzey ve yıkama çözüldür (Rosen, 1989).

Tablo 2.9: Yıkama sürecinde yer alan faktörler

Yıkama Sürecinde Yer Alan Faktörler
Yüzey Katı Yüzeyler Seramik, cam, metal vb. Fiber Yüzeyler (Çamaşır) Pamuk, ipek, yün vb.
Kir Katı formdaki kirler Yemek kalıntıları Sıvı formdaki kirler Yağ lekeleri, protein bazlı kirler, karbonhidrat bazlı kirler, meyve suyu, çay vb.
3)Yıkama Çözeltisi Yüzey aktif maddeler Emzimler (Lipaz, amilaz vb.) Fosfatlar Alkali düzenleyiciler Köpük önleyiciler Parfüm

Yüzey

Temizleme sürecinin tamamında uygulama alanını, kirin uzaklaştırılacağı ve temizleneceği yüzey olarak nitelenmektedir. Yüzeyin gözenekli yapısı, yüzey alanı ve yüzeydeki yük miktarı yıkamaya etkileyen önemli yüzey özelliklerinin ilk sırasında yer almaktadır. Bulaşık yıkama sürecinde yer alan bardak, çatal, tabak, kaşık, bıçak gibi yüzey alanlara bakıldığında genelde kat ve ser yüzey yapısına sahip oldukları ve ham madde olarak ta çok çeşitleri de vardır. Örneğin, porselen, cam, paslanmaz yapıda olabilmektedirler.

Kir

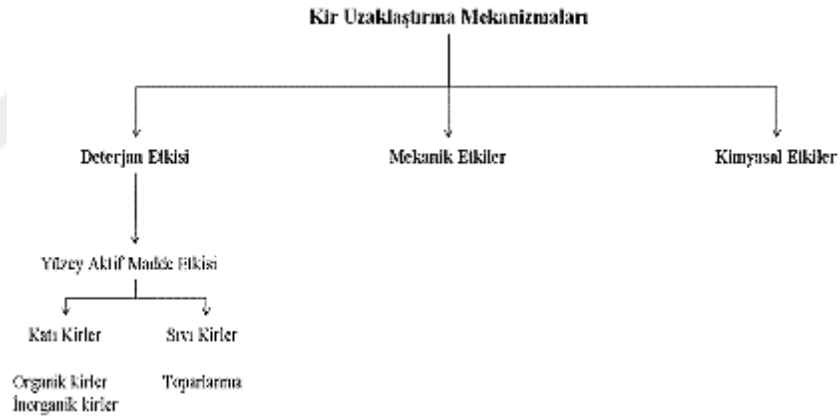
Yıkama sürecinde yüzey alandan uzaklaştırılacak madde sıvı veya katı şekillerde bulunabilmektedir. Bulaşık yıkama sürecindeyse görülen yemek kalıntıları kirleri katı parçacıklar sıvı yapıdaki yağlara kadar değişkenlik gösterir.

Yıkama çözeltisi

Çamaşır, bulaşık ve diğer yıkama işlemlerinde de ortak etken yıkama çözeltisidir. Yıkama sürecinde kir ve kalıntıların uzaklaştırılması için yüzey alana uygulanan deterjan veya diğer kimyasal sulu çözeltilerdir. Bunlar deterjanlar, enzimler, köpükler, alkali maddeler, sertlik düzenleyiciler ve parfümlerdir (Rosen, 1989).

2.8.1.1. Kirlerin Yüzeyden Uzaklaştırılması

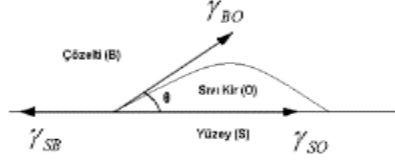
Kir taneciklerinin yüzeye tutunmasına sebep olan farklı yüzeysel aktivasyonlar vardır. Bununla birlikte kirlerin yüzey alanlarından uzaklaştırılmasında da farklı yöntemler uygulanmaktadır. Yüzey-aktif maddelerin etkisi aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 2.27: Kirlerin uzaklaştırma mekanizmaları. (Cox, 1986)

2.8.1.2. Sıvı Kirlerin Yüzeyden Uzaklaştırılması

Sıvı kirlerin sulu bir yüzeyden uzaklaştırılmasında kullanılan mekanizma “yuvarlanma” olarak tanımlanmaktadır. Bu mekanik teknikte; kir ile yüzey arasında bulunan temas açısı yüzey-aktif maddenin tutunması ile arttırılmakta bununla birlikte kirin yüzeyden uzaklaşması gerçekleşmektedir (Cox, 1986).



Şekil 2.28: Sıvı kir ve yüzey arasındaki temas açısı. (Rosen, 1989).

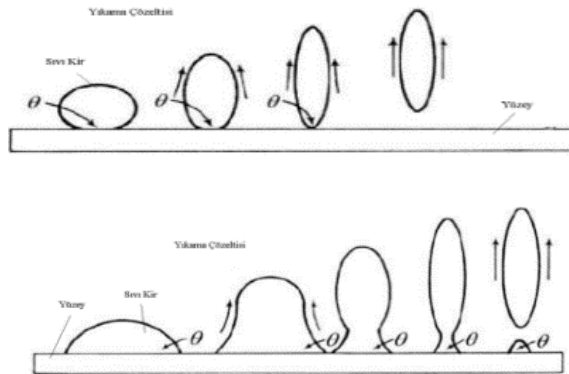
Tablo 2.10: Sıvı kirlerin yüzeyden uzaklaşması aşaması ve değişimleri

Zaman	θ	$\cos(\theta)$	γ_{ij}
$t = 0$	$0 < \theta < 90^\circ$	$1 > \cos(\theta) > 0$	$\gamma_{SB} > \gamma_{SO}, \gamma_{SB} - \gamma_{SO} < \gamma_{OB}$
$t = t_1$	$\theta = 90^\circ$	$\cos(\theta) = 0$	$\gamma_{SB} = \gamma_{SO}, \gamma_{OB} \neq 0$
$t = t_2$	$90^\circ < \theta < 180^\circ$	$0 > \cos(\theta) > -1$	$\gamma_{SB} < \gamma_{SO}, \gamma_{SB} - \gamma_{SO} < \gamma_{OB}$

Yukarıda sıvı kirlerin katı yüzeylerden uzaklaştırılabilmesi için kullanılan yuvarlanma tekniğinde yüzey aktif maddelerin tutunmasıyla, ara yüzeylerdeki değişim gösterilmiştir. Temas açısı 90° 'nin üzerinde olması durumlarında hidrolik hareketle sıvı kirin yüzeyden uzaklaştırılması aşağıda gösterilmiştir.

$\theta > 90^\circ$ olduğunda kirin yüzey alandan tamamen uzaklaştırılması

Temas açısının 90° 'nin altında olduğu durumlardaysa sıvı kirler damlacıklar halinde ayrışıp bölünmektedir. Bundan dolayı yüzey-aktif tutunmasında temas açısının belirgin bir etkisi bulunmamaktadır.



Şekil 2.29: Sıvı kirlerin yüzeyden uzaklaşması ve aşamaları. (Rosen, 1989).

Yüzey alanı ile sıvı kir arasındaki açı 180° olduğu durumlarda, kir sulu ortamın verdiği etki ile yüzey alandan kendiliğinden uzaklaşır (Rosen, 1989).

2.8.1.3. Katı Kirlerin Yüzeyden Uzaklaştırılması

Katı kirler temelde sınırlanabilir kirler ve parçacıklara ayrılabilen kirler olarak ikiye ayrılır. Bu ayrım çıkarılırken kullanılan mekanizmaya göre yapılır. Organik yapıda olan (Gres ve vaks gibi) sınırlanabilir kirler yüzey alandan uzaklaştırılması iki aşamada gerçekleşir. Öncelikle kir sıcaklık gibi bir faktörden faydalanılarak kir sıvı bir forma getirilir. Sıvı hale gelen kir diğer sıvı kirlere yapıldığı gibi yuvarlanma tekniğiyle yüzeyden uzaklaştırılır (Rosen, 1989).

Parçacık halde bulunan kirler ise yüzey alandan çıkarılırken yüzey ve kir yıkama çözeltisiyle birlikte ısıtılır. Suyun sıvı formundan dolayı katı halde bulunan parçacıklar yüzeye yapışması engellenir. Yıkama sürecinde yer alan suyla kir parçacıklarıyla yüzey alan arasında elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Araya yüklenen elektrik tıpkı mıknatısın zıt kutupları itmesi gibi kırı yüzeyden iter. Yıkamak için hazırlanan çözelti genelde parça kirin üzerinde ve temizlenmek istenen yüzey alanda yayılma özelliği gösterir. Yayılım katsayıları ($B/P/S$ ve $B/S/S$) sırayla 3. 2 (Eşitlik) 3. 3 (Eşitlik) ile ifade edilir.

$$S_{B/P} = \gamma_{PA} - (\gamma_{PB} + \gamma_{AB})$$

$$S_{B/S} = \gamma_{SA} - (\gamma_{SB} + \gamma_{AB})$$

Yukarıdaki verilen eşitliklerde SA (yüzey ile hava), PA (partikül ile hava), AB (hava ile çözelti) yüzey alanlarını belirtmektedir. Yayılım katsayısı pozitif bir değer aldığında, suyun yüzeye yayılması kendiliğinden oluşmaktadır. Yayılım katsayısı negatif bir değer aldığı durumdaysa yüzeyi tam anlamda ıslatmak için mekanik güç gerekmektedir.

Kimyasal çözeltide yer alan aktif maddenin çözelti ile yüzey alan arasındaki hava alanına yaptığı tutunma, γ_{AB} , γ_{PB} ya da γ_{SB} arasında oluşan gerilim

değerlerini azaltmaktadır. Böylece çözeltinin kir ve temizlenen yüzey alanı ıslatma eğilimi artmış olur. Fakat γ_{PA} ve γ_{SA} değerleri yüzey alanın hidrofobik yapıda olmasından dolayı düşüş gösterir.

Bundan dolayı temizlenen yüzey alanın ve kir çözeltisinin ısıtılabilmesi için mekanik etki gerekmektedir. Bu sayede inorganik iyonların, kir parçalarının yüzey alanda tutulması ve temizlenmesinde yapılması gereken işler azalmaktadır. Parçacıkların katı yüzeye tutunmasını önlemek için birim yüzey alan başına düşen iş aşağıdaki denklemde gösterilmektedir (Rosen, 1989).

$$W_a = \gamma_{SB} + \gamma_{PB} - \gamma_{SP}$$

Mekanik etkilerden faydalanmadan parça kirlerin yüzey alandan uzaklaştırılması, yıkama çözeltisinin içerisindeki anyonların kirle yüzey alan arasından tutunması, elektriksel negatif yüklenmesi ve aynı yükleri olan kir ile yüzey alanın birbirine karşı itme kuvveti uygulaması ile etkili olur. Mekanik etki ihtiyacının azalması demek yıkama çözeltisinde aktif maddenin anyonik yapıda olmasıyla etkinin artması demektir (Cox, 1986).

2.8.2. Yüzeyden Uzaklaştırılan Kirlerin Süspansiyonda Tutulması

2.8.2.1. Sıvı Kirlerin Süspansiyonda Tutulması

Sıvı kirlerin sulu bir yüzeyden uzaklaşması olarak bilinen yuvarlanma işlemi ile yüzey alandan uzaklaştırılan sıvı kir çözeltisi tutularak yüzeye yapışmasının engellenmesi ya da büyük oranda çözünmeyen karışmayan çözelti elde etmek amacıyla yapılan çalışmalar sıvı kirlerin süspansiyonda tutulması denmektedir. Yağ yapılı sıvı kirlerin çözünmesi, yüzey alanın aktif madde yapısı, yoğunluğu ve çözelti sıcaklığına göre değişmektedir. Yüzey aktifinin yoğunluğunun düşük olması çözünmeyi azaltırken, yoğunluğun yüksek olması sıvı asılıtısının oluşmasına neden olmaktadır.

Ticari amaçlarla üretilen aktif madde yoğunluğu, belirlenen kritik sınırın altında tutularak yağ yapılı kirin tamamına yakınının süspansiyon haline gelmesini engeller. Yüzey alanda aktif madde miktarı, sıvı kirin çözeltide çözülmesi için yetersiz kalırsa kirin süspansiyonu makro asıltı ile gerçekleşir. Bunun yapılabilmesi için yüzeyden atılan sıvı kir ile çözeltinin arasında yer alan yüzey gerilim değerleri düşük olmalıdır. Bu sayede aktif maddenin kir ile çözelti arasında tutulmasını sağlamaktadır. Çok az mekanik etki ile büyük ölçekte sıvı asıltı gerçekleşir. Fakat bu iki işlem ayrı ayrı yapıldığında süspansiyon sağlanamaz. Büyük ölçekli emülsifikasyon ve çözünme birlikte yapılmalıdır (Rosen, 1989).

2.8.2.2. Katı Kirlerin Süspansiyonda Tutulması

Katı kirlerin süspansiyonda tutulması ise katı kirler yüzey alandan uzaklaştıktan sonra yüzeye tekrar yapışma olasılığının engellenmesidir. Burada elektriksel yük ve atom düzenlemesinden (sterik) kaynaklı engeller etkili olur. Yıkama çözeltisinin içerisinde bulunan benzer yüklü yüzey aktif maddeleri ve inorganik yapıda iyonların temizlenecek yüzeye ve kire tutunmasıyla bu moleküller birbirinin itmektir. Böylece katı yapıdaki kirlerin yüzeye yapışması engellenmiş olur (Rosen, 1989).

2.8.3. Otomatik Bulaşık Makineleri

Bulaşık yıkama sistemine ait ilk patent 1850’de alınmıştır. Suyun bulaşıklara iletilmesi için otomatik bir sistem başlangıçta yoktur. Otomatik su püskürtme sistemi olan ilk makine 1900’lü yılların ortasında çıkmıştır. Zamanla bulaşık makinesinin formuna eklemeler yapılmıştır. Pervane, sepet, deterjan gözü, eklenip durulama, yıkama ve kurutma gibi işlem basamakları geliştirilmiştir (Livens, 1924).

2.8.3.1. Bulaşık Makinesinin Temel Bölümleri

Bulaşık makinelerinde yıkama grubu, kapı, ön panel ve kazan grubu olmak üzere sayı bakımından 4 ana özellik görülmektedir. Bulaşık makinesinin 4 ana özelliği içerisinde yer alan yıkama grubu şu şekilde ifade edilebilir. Bulaşık makinesinin içerisinde yıkanacak olan bulaşıkların döşemesinin yapıldığı pervaneler, alt ve üst sepet bölümleri, filtreler, kaşık ve çatal koyma sepetinin bulunmasıyla yıkamanın yapıldığı alandır. İfadesi yapılan yıkama grubu içerisinde ki kaşık ve çatal koyma sepeti, alt ve üst alandaki sepetler ile pervanelerin ham maddesi plastik olup, bulaşık makinesinin filtre alanı ise metal yapıdaki ürünlerden oluşturulmaktadır. Bulaşık makinesinin sepet alanı ile bağlantısı olan üst pervane ve kazan alt alanına bağlantısı olan alt pervanelerin üzerindeki delikli yapılar sayesinde suyun makine içerisine alımı yapılmaktadır.

Makinenin işlevini sağlamak için pervanelerin üzerinde yer alan delikli gözenekler ve konumlanması ile bulaşık makinelerinin yıkama sürecindeki performans ve kalitesinin artırılması noktasında tasarımı yapılmıştır.

Bulaşık makinelerinin yıkama esnasındaki dolum alanının filtre grubu ile bulaşıktan çıkan kirli ve atıkların yıkanması süresinde devam eden yıkama suyundan ayrıştırılması sağlanmaktadır (Arçelik, 2006).

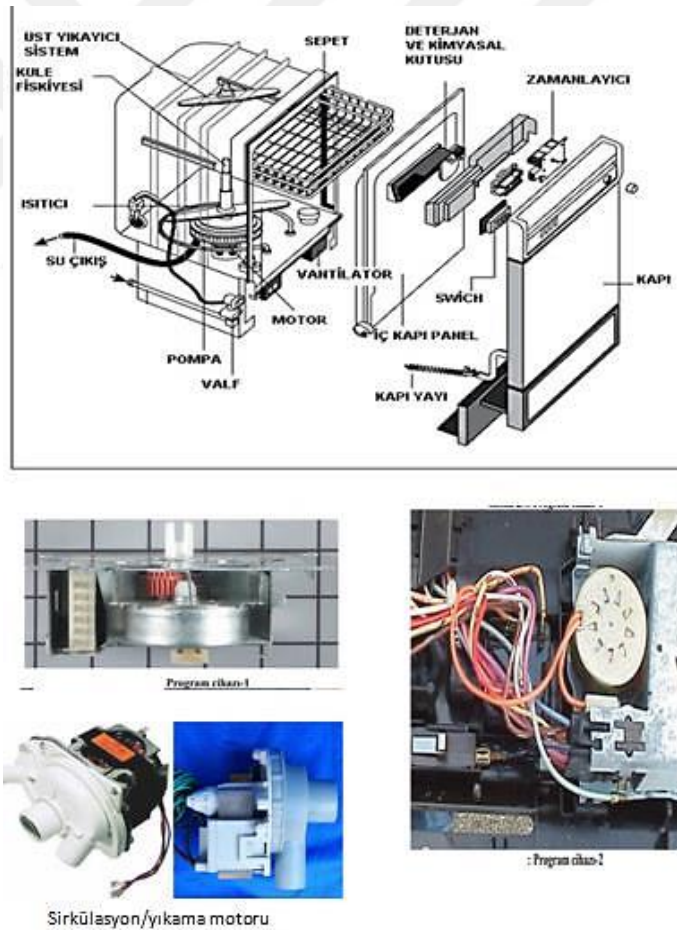
Bulaşık makinesinin kapı bölümündeki sac ile suyun hareket ve gelgitlerinden meydana gelen sesin en aza indirgenmesi için esas olarak bitüm alınırken, makine sesinin azaltılması noktasında kapı keçesinin de etkin görev üstlendiği aktarılmıştır. Bu özelliğin yanında makinenin kapı içinde yer alan deterjan haznesi ise bulaşık yıkanmasının belirlenmiş bir basamağında ana kart kaynaklı olarak otomatik bir sistemle açılıp deterjan ürününün yıkama suyuna iletimi gerçekleşmektedir (MEGEP, 2007).

Bulaşık makinesinin temel gruplarından biri olup ve en sonuncu sırada yer alan kazan grubudur. Kazan grubunu kazan ve kazanan direkt monte edilen parçalardan oluşur. Bu parçalar, kazan etrafında bulunan ses yalıtımı, su haznesi, keçe, ana yıkama pompası, atık su pompaları, su yumuşatma ünitesi, su haznesi, dış saclar, tahta ham maddeden üretilen tabladır. Ses yalıtımı maksadıyla bütün kazanı

kaplayacak biçimde yerleştirilen bitüm aynı zamanda darbe sönüleme özelliği de göstermektedir.

Kazan grubunun bir diğer parçası ise su cebi, yıkama suyunun şebekeden sisteme girişi esnasında basıncın düşürülmesi aşamasında, yıkama ve kurutma esnasında kazanda oluşan buharın tahliyesi ve reçinenin yenilenmesinde kullanılacak suyun depolanmasında görev alır. Su yumuşatma ünitesiye sertlik iyonlarının yıkama suyundan uzak tutulmasını sağlar (MEGEP, 2007).

Bulaşık makinesinde bölümlerden bir diğeri deterjan haznesidir. Kimyasal çözeltiler farklı formlarda bu hazneye koyulabilir. Konsantre halde olan deterjanlar kimyasal bileşimlerine bağlı olarak iki farklı şekilde görülür. Bunlar bazik (kostik)deterjanlar ve bazik(doğal) konsantre deterjanlardır (Arçelik, 2006).



Şekil 2.30: Otomatik bulaşık makinesi bölümleri (<http://www.megep.meb.gov.tr/>)

2.8.3.2. Bulaşık Makinesinin Çalışma Prensibi

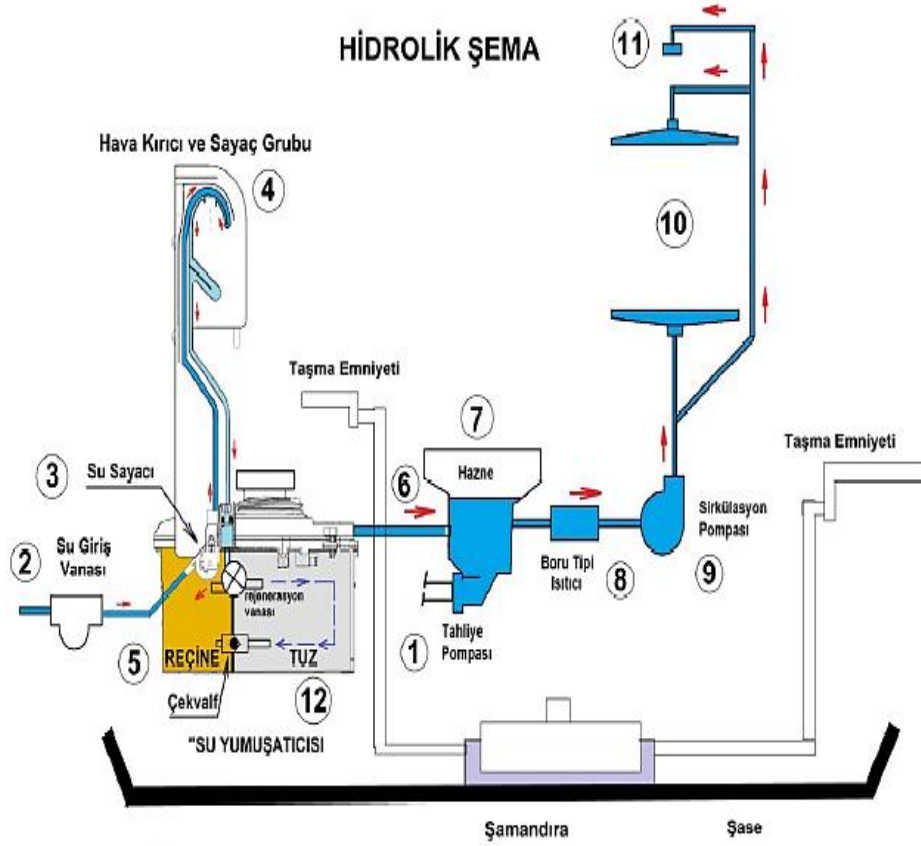
Bulaşık makinelerinin çalışma prensibine bakılacak olursa üretici firma felsefesi ve yıkama programına göre farklılık gösterebilir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursak soğuk ve sıcak yıkama adımları, durulama aşaması ve sonrasında kurutma adımlarının olduğu görülmektedir. Kapalı bir yapı içindeki sepetlere ya da bölmelere yerleştirilen bardak, tabak, ve çatal, kaşık, bıçak gibi mutfak araçlarının sırasıyla soğuk ve sıcak yıkama adımlarından geçip yüksek sıcaklıkta, mekanik tepkime ve deterjan yayılımı yapılır. Son olarak yıkama ve durulama yapılarak işlem sonlandırılır.

Soğuk ve sıcak yıkama adımlarının ardından bulaşık makinesinde bulunan ürünler deterjandan arındırılmak için durulama ve kurutma işlemleri yapılır. Her yıkama işleminin başında makineye soğuk su alımı yapılmaktadır. Bu su alımı yapılan işlem adımına göre sıcaklığı değiştirmektedir. Su geçişi ve taşınması sırasında sıcaklığı bir miktar düşse de kiri taşımaktadır (De Paepe vd., 2003).

Yıkama sürecine daha ayrıntılı bakılacak olursa her bulaşık makinesinin yıkamaya başlamadan önce bir önceki basamaktan kalan suyun uzaklaştırılabilmesi için güvenlik için tahliye pompası çalıştırdığı bilinmektedir. Tahliye işlemi tamamlandıktan sonra su giriş vanası açılarak ana kaynaktan gerekli miktarda su makineye alınır. Makinenin içine alınan bu su ilk olarak su cebinden ardından da reçineden geçerek yıkama haznesine alınır. Su hazneye alınmadan önce sertliğe neden olacak Ca^{2+} ve Mg^{2+} başta olmak üzere sertlik iyonları, Na^{1+} iyonları yer değiştirmesi sağlanır. Böylelikle sertlik iyonlarının yol açabileceği zararlar ortadan kalmış olur. Bu zararlara örnek verilecek olursa Makinenin içinde bulunan paslanmaz çelik iç yüzey zarar görmez, bulaşıklar üzerinde kireç tabakası, gökkuşağı deseni ve cam yüzeylerde çizilme ve parça kopması yaşanabilir.

Soğuk yıkama süreci deterjan kapağının açılmasıyla makineye deterjan alımıyla başlar. Sıcak yıkama sürecinde ise elektrikli ısıtıcı kullanılmakta ve yıkama suyu işlem basamağına göre belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Bu süreç birkaç kez devam eder. Isıtıcı devreden çıksa bile belli bir süre sıcak su ile yıkama devam etmektedir. Yıkama adımı tamamlandıktan sonra tüm sular tahliye edilir (Stamminger, 2007).

Sıcak su ile yıkama tamamlandıktan sonra durulama aşamasına geçmek için tekrar su cebi ve reçine yoluyla su alınır. Bu sırada iyon değişimleri gerçekleşmektedir. İkinci durulama aşamasında kurutma etkinliğini arttırmak için durulama suyu bu sefer ısıtılır. Buradaki ısıtma işlemi ana yıkamadaki işlemlerle benzerlik göstermektedir. Tüm işlemler tamamlandıktan sonra su tahliye edilmektedir (Arçelik, 2006).



Şekil 2.31: Bulaşık makinesi iç hidrolik şeması
[\(https://elektronikhobi.net/mechanik-komponentler-camasir-ve-bulasik-makinasi/\)](https://elektronikhobi.net/mechanik-komponentler-camasir-ve-bulasik-makinasi/)

3. İLGİLİ ARAŞTIRMALAR

Çalışma ile ilgili literatür taraması yapıldığında çok fazla kaynağın olmadığı görülmüştür. Stookey, sinterlenmiş cam-seramikler üzerine ilk çalışmayı yapmıştır. Stookeytanımı“*Cam-seramikleri geliştirmesinden bu yana, bazı camların kontrollü kitlesel kristallenme ile cam-seramiklere dönüştürülemediği açıkça belirtilmiştir. Kontrolsüz kristallenmeden kaçınmak için bu tip camlara Sack tarafından kontrollü yüzey kristallenmesi uygulanmıştır. Bu camlar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ve $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemlerinden oluşturulmuş camlardır. Çökelen temel kristal fazlar anortit, kordierit, spinel ve forsterittir (Khater 2001). Sinter-kristallenme süreci esnasında yüzeyde çekirdeklenme olur. İlave çekirdeklendirici veya ısıtma işlem kademeleri gerektirmez ve sinterlenmiş cam-seramik oluşturan ısıtma işlem süresi daha kısadır*” şeklindedir (Karamanov ve diğ. 2004).

Sezer, “*Farklı cam türlerinin performans kriterlerinin incelenmesi*” üzerine yaptığı çalışmada doğru bir cam seçimiyle istenen her türlü konfor koşulunun sağlanması mümkün olabilmektedir. Bu çalışmanın amacı, uygun konfor koşullarının sağlanması için; çeşitli cam ünitelerinin ışık geçirgenliği, güneş kontrolü, renk ve ışık yansımalarına ilişkin performans kriterlerinin inceleyip ve değerlendirmiştir (Sezer, 2005).

4. METARYAL VE METOD

4.1 Amaç ve Kapsam

Camın kullanımının en önemli belirleyicisi olan mekanik özellikler, yüzey kusurlarının miktarı, derinliği ve dağılımı ile ilişkilidir. Camın mekanik mukavemetinin (10^3 mertebesi) oldukça yüksek olmasına karşın, zayıf mekanik mukavemet (10^1 mertebesi) yani düşük gerilme direnci göstermesinin sebebi mikroçatlak olarak adlandırılan bu yüzey kusurlarıdır. Camın mekanik olarak güçlendirilmesi amacı ile yapılan çalışmalar, cam yüzeyine kompresif gerilmeler ile mikroçatlakların sıkıştırılarak gerilim oluşturmaya odaklanmıştır, böylece oluşturulan gerilim çatlakların yayılmasını ve yeni çatlakların oluşmasını sınırlandırır.

Son yıllarda, kimyasal temperleme yöntemi camın güçlendirilmesi ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi açısından sıkça tercih edilen bir yöntemdir. Kimyasal temperleme, cam yapısında bulunan alkali iyonlar ile yüzeyle temas halinde olan eriyik tuz banyosundaki iyonların yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Cam yapısında bulunan küçük yarıçaplı iyonların yerini, eriyik tuzdan, yüzey yapısına katılan daha büyük iyonlar alarak bölgesel gerinmeye sebep olur ve bu durum kompresif baskı oluşturarak camın güçlenmesini sağlar. Bu yöntem, farklı boyutlara, karmaşık şekilli ve oldukça ince (0,5 mm'ye kadar) yapıli bölümlere kolaylıkla uygulanabilir.

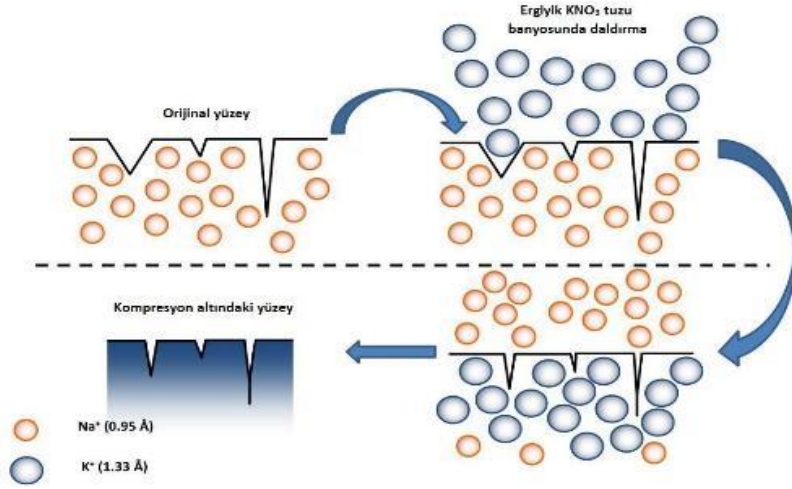
4.2 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışma süresince kimyasal temperleme banyosunda potasyum nitrat eriyiğı ve yıkama kısmında saf su kullanılmıştır.

4.3 Kullanılan Aletler

Kristal camları belirli sıcaklıkta tuz banyosunda bekleterek cam yüzeyindeki Na^+ iyonları ile erimiş tuzdan gelen K^+ iyonlarının yer değiştirmesi

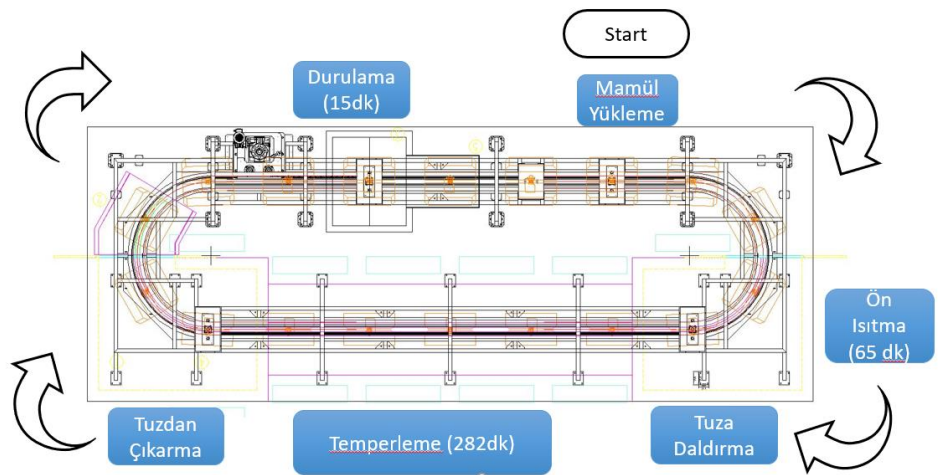
sonucu yüzeyde bir basınç gerilimi oluşturma (kimyasal temperleme) işlemi incelenmiştir. Kimyasal temperleme prosesini kısaca özetlemek gerekirse;



Şekil 4.1: Kimyasal temperleme süreci

Çok parametrelili karmaşık olan bu süreç difüzyon ve stres profili açısından bilgisayar ortamında simülasyon ve modelleme çalışmaları Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi tarafından analitik olarak incelenmiştir.

- Ürünler prosese bir sepet yardımı ile yüklenir,
- Ürünler ön ısıtmaya tabi tutulur,
- Ergimiş Potasyum Nitrat tuzuna batırılarak bekletilir,
- Tuzdan çıkarılarak kademeli soğutma işlemine tabi tutulur,
- Durulanır ve temperleme uygunluğu belirlenen standartlarda test edilir.



Şekil 4.2: Kimyasal Temperleme Proses Çizimi (Patent Başvuru 2018/01566)

Kimyasal olarak temperlenmiş kristalin ürünler, orijinal kristalin ürünler ile karşılaştırmalı olarak;

- Basınç gerilimi ve tabaka derinliği,
- Sertlik değerleri,
- Girinti çatlak oluşum davranışları,
- Çizilme derinlikleri,
- Mekanik dayanıklılık (jant, çanak, taban üzerinde darbe testleri, serbest düşme ve eğilme testleri),
- Bulaşık yıkamada dayanıklılık,
- Hidrolitik dayanıklılık incelenecektir.

Kimyasal temperli ve tempersiz ürünleri kıyaslamak amacı ile;

- Basınç gerilimi ve katman derinliği FSM-6000LE,
- Yüzey morfolojisi ve kompozisyon analizleri SEM-EDS yöntemi,
- Sertlik Vickers sertlik ölçüm metodu,
- Ana oksit, iz element ve ağır metal sonuçları XRF yöntemi,
- Mekanik Testler darbe, serbest düşme ve eğilme dirençleri açısından, analizler gerçekleştirilmiştir.

Hidrolitik dayanım ve bulaşık makinası dayanımı ISO 719 “Cam Taneciklerinin 98⁰’de suya karşı dayanım ve sınıflandırma” ve EN 12875 “Ev Eşyalarının bulaşık makinasında dayanımı- Gözlem Metodu” yöntemleri ile incelmeler yapılmıştır

5.BULGULAR

5.1 FSM-6000LE Analizleri

Numunelerin kimyasal tavlama sonrası basınç gerilimi (CS), tabaka derinliği (DOL) ve merkezi gerilimi (CT) çift kırılma gerilimi ölçümü (FSM-6000LE, Lueco, Japonya) ile ölçülmüştür. CS ve DOL'nin sistematik hataları sırasıyla ± 20 MPa ve ± 2 μm idi. Rastgele beş pozisyonda 2 adet cam numunesi ölçülmüştür ve ortalama CS, DOL ve CT değerleri elde edilmiştir ve Tablo 5.1'de verilmiştir. numune yüzeyi sırasıyla yaklaşık 413 MPa, 20 μm ve 9 MPa'dır ve ikinci cam numune yüzeyinde sırasıyla yaklaşık 425 MPa, 19 μm ve 10 MPa'dır.

Tablo 5.1: Basınç gerilimi, tabaka derinliği ve merkezi gerilim değerleri

Ölçüm No:	Cam Numune 1			Cam Numune 2		
	Basınç Gerilimi (MPa)	Tabaka Kalınlığı (μm)	Merkezi Gerilim (MPa)	Basınç Gerilimi (MPa)	Tabaka Kalınlığı (μm)	Merkezi Gerilim (MPa)
1	428	17	9	420	18	10
2	407	20	10	431	19	10
3	409	23	10	418	19	10
4	407	18	9	433	20	10
5	414	19	9	425	20	10
Ortalama	413	20	9	425	19	10
Std. sapma	8	2	0,6	6	0,7	0,3

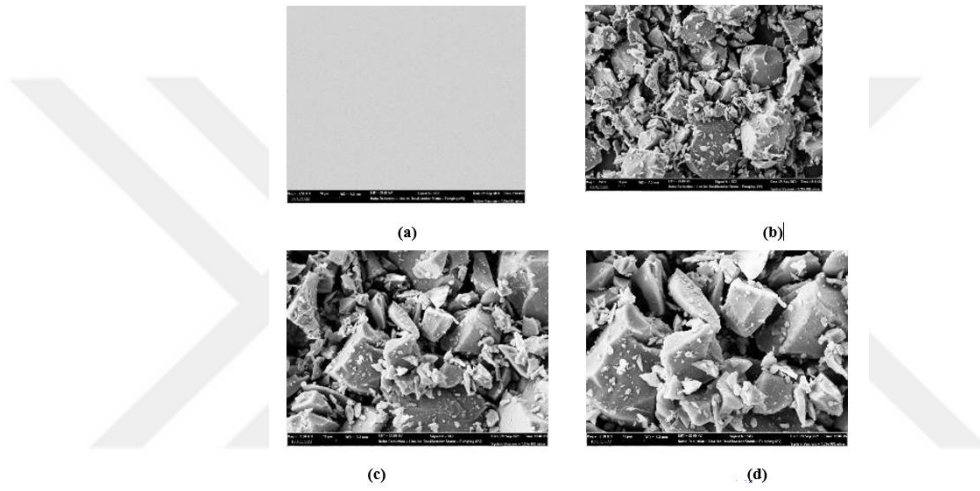
5.2 SEM-EDS Analizleri

Teslim edilen tempersiz ve temperli cam örneklerinin yüzey morfolojisi ve kompozisyon analizleri EDS üniteli Zeiss marka Supra 40 VP model Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

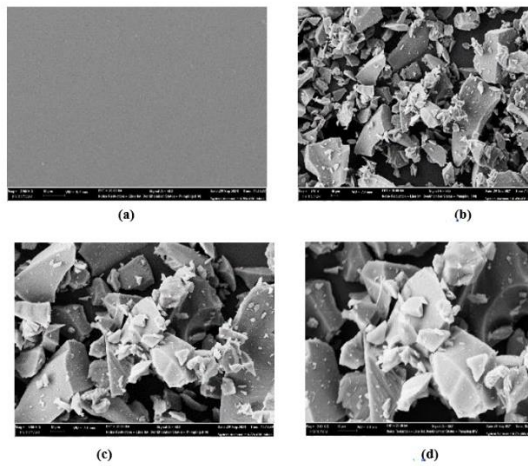
SEM görüntüleri alınmadan öne numunenin üzerine, sıçratma tekniği (sputter) kullanılarak ince iletken bir tabaka kaplanmıştır. İletken tabaka; %80 altın ve %20 oranında paladyum içermekle birlikte, kaplama işlemi numunelerin yapısına zarar vermeden görüntü netliğinin artırılması adına yapılan bir işlem

olarak tanımlanabilir. İletkenliği arttırılan malzemenin görüntüleme işlemleri, 10-6 torr vakum altında ve 20 kV hızlandırma gerilimi ile gerçekleştirilmiştir.

Tempersiz ve temperli olarak adlandırılan örnekler cihaza hem bulk (parça) hem de toz halde yüklenmiştir. Farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.3 ve 5.4’ de verilmiştir. Tempersiz ve temperli camların (toz ve bulk) SEM görüntüleri incelendiğinde, temperleme işleminin yüzey morfolojisini etkilemediği açıkça görülmektedir. İşlemin yüzeysel yapılması sebebiyle potasyum ve sodyum değişikliği yoğunluğu etkilememiştir.



Şekil 5.1: Tempersiz camların (bulk ve toz) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü
a) bulk x2500 b) toz x750 c) toz x1500 ve d) toz x2500



Şekil 5.2: Temperli camların (bulk ve toz) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü
a) bulk x2500 b) toz x750 c) toz x1500 ve d) toz x2500

EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) tekniği ile numunenin yüzeyindeki bileşiklerin ya da elementlerin nitel ve nicel analizleri yapılabilmektedir. Bu teknik taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birleştirilmiş halde bulunmaktadır. SEM-EDS analizlerinde, yüksek voltajda hızlandırılan elektron demeti numune yüzeyine yönlendirilmektedir. Elektron bombardımanı sonucunda numune yüzeyinden çeşitli sinyaller yayınlanmaktadır. Oluşan bu sinyaller, geri saçılmış, ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizlerinde kullanılan X-Işını emisyonlarıdır. EDS tekniğinde, elektron bombardımanına maruz kalan numunenin verdiği X-Işını emisyonunun enerjisi yada dalga boyları ölçülerek kalitatif veya kantitatif analizler yapmak mümkün hale gelmektedir.

SEM görüntülemeye olduğu gibi tempersiz ve temperli ürünlerin EDS analizleri hem bulk haldeki camlardan hem de toz hale getirilmiş camlardan alınmıştır. Bulk haldeki camların yüzeylerinden alınan EDS sonuçları Tablo 5.2 ve 5.3’ de, Şekil 5.3 ve 5.4’da ise EDS spektrumları verilmiştir.

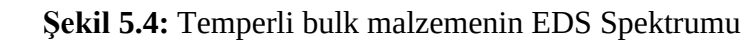
Tablo 5.2: Tempersiz bulk malzemeye ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık	Atomik Ağırlık
Si	51,60	46,37
O	19,49	30,75
Ca	10,62	6,69
Na	9,68	10,63
K	8,61	5,56

Tablo 5.3: Temperli bulk malzemeye ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık	Atomik Ağırlık
Si	46,18	43,31
K	23,63	15,92
O	20,57	33,87
Ca	8,42	5,54
Na	1,19	1,37

Tablo 5.2 ve 5.3 incelendiğinde, tempersiz ve temperli camların yüzeylerinden alınan EDS sonuçları karşılaştırıldığında, iki malzemenin de aynı matrise sahip olduğu, ancak temperleme sonrası K oranının yüzeyde ciddi bir artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Yüzeyde artan K oranına bağlı olarak matriste



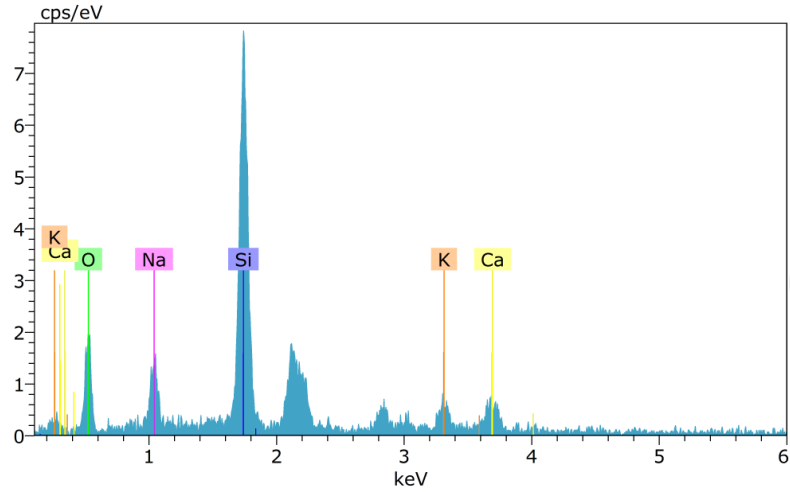
66

Tablo 5.4: Tempersiz toz malzemeye ait EDS sonucu

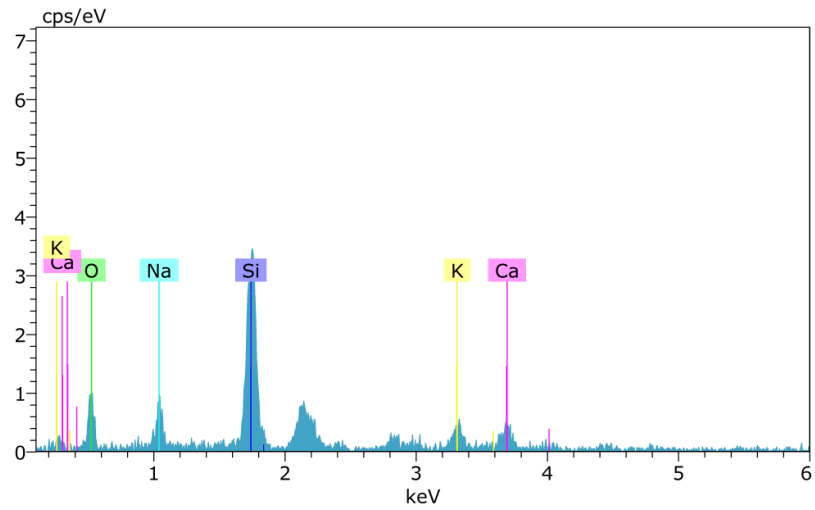
Element	Yüzdece Ağırlık	Atomik Ağırlık
O	41,16	55,50
Si	36,09	27,72
Na	11,19	10,50
Ca	6,78	3,65
K	4,78	2,63

Tablo 5.5: Temperli toz malzemeye ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık	Atomik Ağırlık
O	40,41	55,07
Si	34,16	26,53
Na	11,09	10,52
Ca	7,96	4,33
K	6,38	3,56

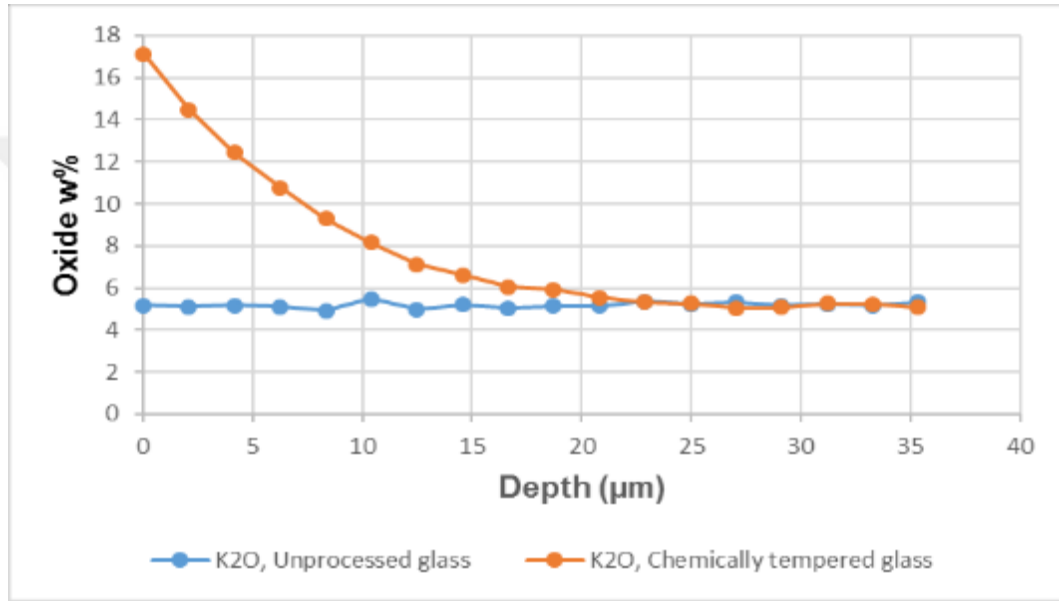


Şekil 5.5: Tempersiz toz malzemenin EDS Spektrumu



Şekil 5.6: Temperli toz malzemenin EDS Spektrumu

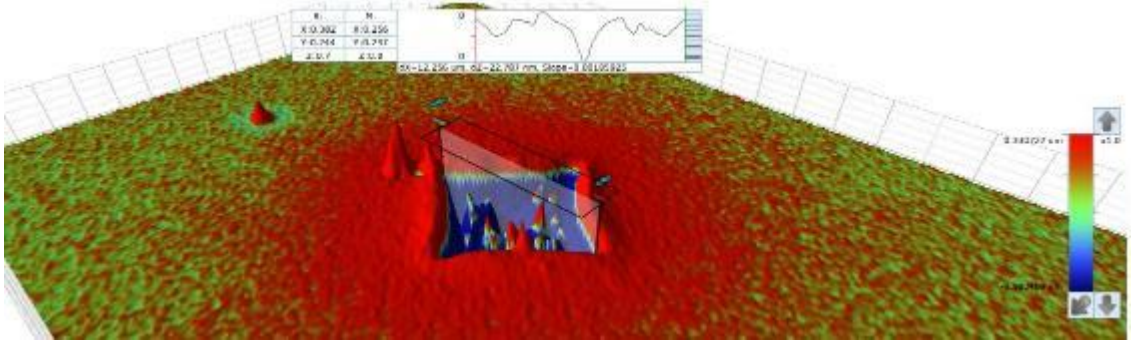
Tablo 5.4 ve 5.5'deki EDS sonuçları incelendiğinde toz hale getirilmiş numunelerin elementel içeriğinin değişmediği ancak oranlarının değişim gösterdiği belirlenmiştir. Aynı numunelerin bulk ve toz versiyonlarına göre değişen EDS sonuçları kimyasal olarak tutarlı olup, arada oluşan farkın numunenin fiziksel formundan kaynaklandığı açıktır. Ayrıca bulk malzemelerde temperleme işlemine bağlı olarak yükselen K oranının, toz numunelerde de aynı şekilde yükselme eğilimi göstermemesinin nedeninin de, temperleme işleminin sadece yüzeysel olarak yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.7: Kimyasal olarak temperlenmiş ve işlenmemiş cam numunelerinin EDS analiz sonuçları (ağırlık yüzdesi K₂O).

5.3 Sertlik Analizleri

İyon değişiminin cam numunelerin mikro sertliğine etkisi, işlem öncesi ve sonrası Vickers sertlik ölçümleri ile araştırıldı. Girintiler, Shimadzu Model-M Mikro-sertlik kullanılarak 15 s bekleme süresi için sabit bir yükleme hızıyla 50 g'nin altında gerçekleştirilmiştir. Girinti köşegenlerinin ölçümlerinde sertlik değerlerini vermek için optik profil oluşturucunun (Bruker Counter GT-K1) görüntü analiz yazılımı kullanılmıştır (Şekil 5.8). Numunenin sertliği olarak ortalama 10 girinti değeri belirlendi. Testler 23 ± 1 °C'de %50-60 bağıl nem ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin Vickers mikro sertlik sonuçları Tablo 5.6'da verilmiştir. Kimyasal olarak temperlenmiş cam numunesinin sertliği, $6.16 \text{ GPa} \pm 0.18$, işlenmemiş orijinal camdan $5.53 \text{ GPa} \pm 0.12$ daha yüksekti.



Şekil 5.8: Optik profilleyici kullanarak girinti köşegenlerinin ölçümleri

Tablo 5.6: İşlenmemiş orijinal cam numunesinin ve kimyasal olarak temperlenmiş cam numunesinin Vickers sertliği

Ölçüm No:	Orjinal cam numunesi (mm)	Kimyasal temperlenmiş cam numunesi (mm)
1	0,00891	0,00844
	0,00897	0,00873
2	0,00909	0,00854
	0,00917	0,00869
3	0,00885	0,00868
	0,00901	0,00864
4	0,00904	0,00871
	0,00922	0,00857
5	0,00915	0,00881
	0,00905	0,00851
6	0,00905	0,0087
	0,00917	0,00851
7	0,00906	0,00879
	0,00908	0,00843
8	0,00918	0,00869
	0,00922	0,0085
9	0,00908	0,00856
	0,00898	0,00844
10	0,009	0,00845
	0,009	0,00843
Ortalama	0,00906	0,00859
HV	564 ± 12	628 ± 18
GPa	5,53 ± 0,12	6,16 ± 0,18

5.4 XRF Analizleri

X-ışını floresans spektrometresi, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılan bir cihazdır. Enerji dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresi (EDXRF) çoklu element analizi yapabilmesinden dolayı katı, sıvı ve toz malzemelerin kantitatif ve kalitatif analizi için uygun bir tekniktir. Enerji dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresinin analiz aralığı atom numarası 11(Sodyum) ile 92 (Uranyum) arası olan elementlerle çalışılabilir.

Tempersiz ve temperli numunelerin ana oksit, iz element ve ağır metal sonuçları X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF) metodu ile belirlenmiştir. XRF cihazının ölçüm hassasiyetinden dolayı, bulk numuneler ile sistemde ölçüm alınamamış olup, sadece toz numunelerin analizleri yapılabilmektedir. Tablo 5.7' de tempersiz ve temperli numunelerin XRF analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.7: Temperli-Tempersiz numunelerin XRF sonuçları

Ana Oksit Element (%)	Tempersiz (toz)	Temperli (toz)
Na ₂ O	14,598	15,153
MgO	0,075	< 0,0020
Al ₂ O ₃	0,294	0,292
SiO ₂	50,588	51,418
P ₂ O ₅	0,025	0,025
SO ₃	0,182	0,172
K ₂ O	7,547	7,959
CaO	10,362	10,619
TiO ₂	0,120	0,096
Cr ₂ O ₃	0,438	0,444
MnO	0,029	0,029
Fe ₂ O ₃	1,770	1,600
İz Elementler (ppm)	Tempersiz (toz)	Temperli (toz)
Cl	< 2,0	< 2,0
V ₂ O ₅	< 1,0	< 1,0
CoO	51	47,5
NiO	629,3	506,8
CuO	25,9	22,4
ZnO	16870 (%1,687)	16760 (%1,676)
Ga	12,5	14,1
Ge	1,1	1,8
As ₂ O ₃	2,1	1,1
Se	458,3	289,2
Br	2,8	3
Rb ₂ O	79,2	80,8
SrO	97,6	99,6
Y	4,3	4,1

ZrO ₂	188,6	204
Nb ₂ O ₅	< 0,7	< 0,7
Mo	155,2	122,9
Ag	78	70,4
Cd	76	75,4
SnO ₂	28240 (%2,824)	13480 (%1,348)
Sb ₂ O ₅	1348	1395
Te	151,5	155,5
I	< 3,0	< 3,0
Cs	< 4,0	225
Ba	28530 (%2,853)	31000 (%3,100)
La	< 2,0	< 2,0
Ce	157	< 2,0
Pr	< 2,0	< 2,0
Nd	300	267
Er	141,4	142,6
Yb	54	54,3
Hf	71,2	71,6
Ta ₂ O ₅	70,5	59,8
WO ₃	< 1,0	< 1,0
Hg	< 1,0	< 1,0
Tl	2,5	2,2
PbO	16,9	14,5
Bi	< 1,0	< 1,0
Th	4,3	3,8
U	< 1,0	< 1,0

5.5 Mekanik Testler;

Kimyasal olarak temperlenmiş şarap kadehlerinin mekanik özellikleri darbe, serbest düşme ve eğilme dirençleri açısından incelenmiştir. Yapılan deneyler hakkında detaylı bilgiler aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

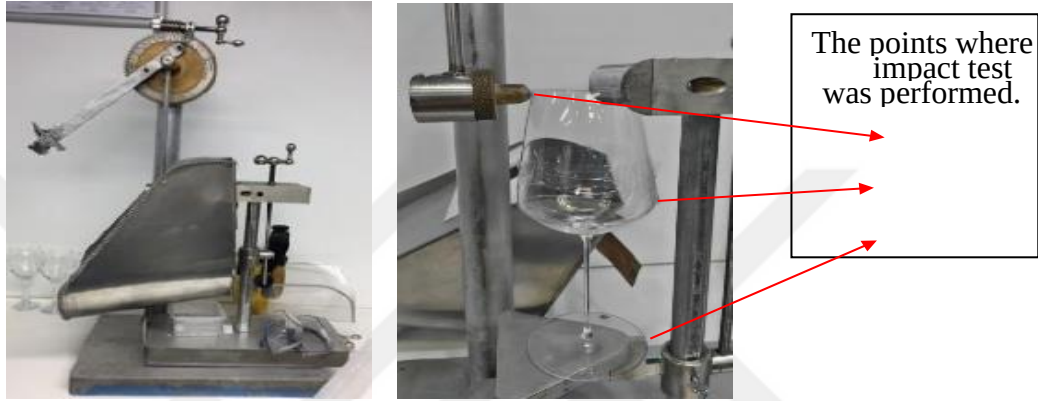
Darbe Testi;

Kimyasal olarak temperlenmiş ve işlenmemiş cam numunelerin darbe dayanımı, numunelerin jant ve çanak kısımlarında darbe testinin yapıldığı Şekil 9'da gösterilen alet kullanılarak ölçülmüştür. Cam numunelerin taban kısmı için

darbe testi için farklı bir alet kullanılmıştır (Şekil 5.11). Testler aşağıdaki standartlara göre yapılır:

- DIN 52295 / Cam testi – Sarkaç darbe testi

- EN 12980:2000 / Gıda maddeleriyle temas eden malzeme ve nesneler. İkrâm ve endüstriyel kullanım için metalik olmayan ürünler. Darbe direncinin belirlenmesi için test yöntemi



Şekil 5.9: Kenar ve çanak kısmından alınan cam numunelerin darbe dayanımını test etmek için kullanılan alet.



Şekil 5.10: Taban kısmından alınan cam numunelerin darbe dayanımını test etmek için kullanılan alet

Tablo 5.8 : Ağız darbe testi sonuçları

Orjinal Cam			Kimyasal Temperlenmiş Cam		
Numune No	Sonuç (IPS)	Ağız Kalınlığı (mm)	Numune No	Sonuç (IPS)	Ağız Kalınlığı (mm)
R-16-01	30	0,55 – 0,83	C-16-01	45 – 1st	0,62 – 0,71
R-16-02	25	0,83 – 0,88	C-16-02	45 – 3rd	0,58 – 0,59
R-16-03	20	0,50 – 0,56	C-16-03	45 – 1st	0,74 – 0,75
R-16-04	20	0,50 – 0,58	C-16-04	30 – 1st	0,57 – 0,72
R-16-05	25	0,56 – 0,61	C-16-05	45 – 1st	0,62 – 0,93
Ortalama	24	0,64	Ortalama	42	0,68

Tablo 5.9: Gövde darbe testi sonuçları

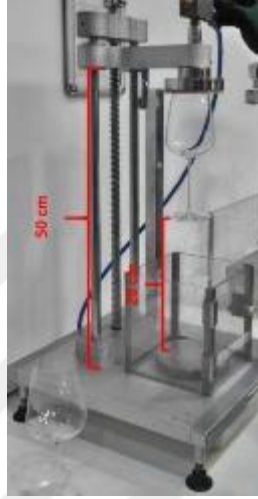
Orjinal Cam		Kimyasal Temperlenmiş Cam		
Numune No	Sonuç (IPS)	Numune No	Sonuç (IPS)	Gövde Kalınlık (mm)
R-16-13	15	C-16-06	45 – 2nd	0,52 – 0,60
R-16-14	20	C-16-07	45 – 1st	0,54 – 0,61
R-16-15	20	C-16-08	40 – 1st	0,57 – 0,61
R-16-16	20	C-16-09	40 – 2nd	0,60 – 0,66
R-16-17	20	C-19-10	50 – 1st	0,55 – 0,58
Ortalama	19	Average	44	0,58

Tablo 5.10: Tabla darbe testi sonuçları

Orjinal Cam					
Numune No	Sonuç (IPS)	Kırılma Noktası	Ayak Kalınlığı (mm)	Tabla Kalınlığı (mm)	Tabla Çapı (mm)
R-16-06	45	Stem	4,3	2,6	97,7
R-16-07	30	Stem	4,3	2,0	95,5
R-16-08	30	Stem	4,3	2,4	96,8
R-16-09	60	Stem	5,0	2,8	96,6
R-16-10	40	Stem	3,7	2,7	97,5
Ortalama	41		4,3	2,5	96,8
Kimyasal Temperlemiş Cam					
Numune No	Sonuç (IPS)	Kırılma Noktası	Ayak Kalınlığı (mm)	Tabla Kalınlığı (mm)	Tabla Çapı (mm)
C-16-11	85	Stem	3,7	2,4	96,8
C-16-12	105	Stem-Base	4,1	2,4	98,0
C-16-13	100	Stem-Base	4,6	2,6	96,5
C-16-14	100	Stem-Base	4,2	2,3	95,7
C-16-15	80	Base	4,8	2,7	96,9
Ortalama	94		4,3	2,5	96,8

Serbest düşme Testi

Kimyasal olarak temperlenmiş ve işlenmemiş cam numunelere serbest düşme testi uygulanmıştır. Normalde enstrümanın maksimum yükseklik sınırı 50 cm'dir, ancak şarap kadehi Şekil 5.13'de gösterildiği gibi şarap kadehinin boyut kısıtlamaları nedeniyle 28 cm yükseklikten serbest düşüş için serbest bırakılmıştır. Uygulanan testin sonuçları Tablo 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11: Serbest düşme testi için kullanılan alet

Tablo 5.11: Serbest Düşme test sonuçları

Orjinal Cam		Kimyasal temperlenmiş cam	
Numune No	Sonuç (cm)	Numune No	Sonuç (cm)
R-16-18	18	C-16-16	>28 (kırılma yok)
R-16-19	14	C-16-17	>28 (kırılma yok)
R-16-20	16	C-16-18	>28 (kırılma yok)
R-16-21	14	C-16-19	>28 (kırılma yok)
R-16-22	14	C-16-20	28
Ortalama	16	Ortalama	28 'den yüksek

Bükme Testi



Şekil 5.12: Bükme Test cihazı

Tablo 5.12: Bükme test sonuçları

Orjinal Cam			Kimyasal Temperlenmiş Cam		
Numune No	Sonuç (derece)	Ayak kalınlığı (mm)	Numune No	Sonuç (derece)	Tabla Kalınlığı (mm)
R-16-23	5,5	4,2	C-16-21	>13 (kırılma yok)	3,6
R-16-24	5,5	4,2	C-16-22	>13 (kırılma yok)	4,4
R-16-25	6	4,2	C-16-23	13	4,3
R-16-26	6	4,2	C-16-24	>13 (kırılma yok)	4,7
R-16-27	6	4,2	C-16-25	>13 (kırılma yok)	-
Ortalama	6	4,2	Ortalama	13 'den yüksek	4,3

5.6 ISO 719 ve EN 12875 Analizleri;

Kristalin cam numunesi olan 32016 Kalıp numaralı kadeh numuneleri, Kimyasal Temperleme işlemi sonrası hidrolitik dayanım ve bulaşık makinesi dayanımında meydana gelebilecek değişimleri tespit edebilmek amacıyla; ISO 719 “Cam Taneciklerinin 98⁰’de suya karşı dayanım ve sınıflandırma” ve EN 12875 “Ev Eşyalarının bulaşık makinasında dayanımı- Gözlem Methodu” testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.13 ve 5.14’de verilmiştir.

Tablo 5.13: Cam Taneciklerinin 98 °C’de suya karşı dayanımı ve sınıflandırılma

Numune Tanımı	ml 0,01 mol/L HCl /g Tozcam		Hidrolitik sınıf
	DeneySEL Sonuç	Sınır Değerler	
32016 Kalıp No’lu Kimyasal Tempersiz Kadeh	0,72	0,20 ml'den fazla; 0,85 ml'ye eşit veya daha az	HGB3
32016 Kalıp No’lu 450°C’de 4 saat Kimyasal Temperli Kadeh	0,55		

Hidrolitik Sınıf	ml 0,01 mol/L HCl /g tozcam
	Sınır Değerler
HGB 1	0,10 ml'ye eşit veya 0,10 ml'ye kadar
HGB 2	0,10 ml'den fazla, 0,20 ml'ye eşit veya daha az
HGB 3	0,20 ml'den fazla, 0,85 ml'ye eşit veya daha az
HGB 4	0,85 ml'den fazla, 2,0 ml'ye eşit veya daha az
HGB 5	2,0 ml'den fazla, 3,5 ml'ye eşit veya daha az

75°C sıcaklıktaki %0.5(a/a)’lık C tipi deterjam (Finish Classic Toz) çözeltisine daldırılarak bekletilmiştir. EN 12875-2 konulu standarda göre aşağıda verilen kriterler doğrultusunda incelenmiştir. İnceleme sonuçları tablo 5.14’de verilmiştir.

Tablo 5.14: Ev eşyalarının bulaşık makinesinde yıkanma dayanımı-hızlı metot

Sıralama derecesi	Gözlem Sonucu
0	Hiç değişme yok
1	Fark edilebilen ilk değişme
2	Gözle görülebilen değişme

Tablo.13 “EN 12875/4 Ev Eşyalarının Bulaşık Makinesinde Yıkanma Dayanımı-Hızlı Metot”

Numune tanımı	16 SAAT	32 SAAT	48 SAAT	64 SAAT
32016 Kalıp No’lu Kimyasal Tempersiz Kadeh	-	-	-	-
32016 Kalıp No’lu 450°C’de 4 saat Kimyasal Temperli Kadeh	-	-	-	-

Değerlendirme; ISO 719 standardı uygulanan 32016 kalıp numaralı kimyasal tempersiz ve temperli kadeh numunelerinin, hidrolitik sınıfları HGB3

olarak belirlenmiştir. Ancak, analiz sonuçlarından görüldüğü üzere kimyasal temperli camın birim kütesinden ekstrakte edilen aklalinin titrasyonu için gerekli asit hacmi (eşdeğer sodyum oksit miktarı) daha az; dolayısıyla hidrolitik dayanımı, tempersiz numuneye göre daha yüksektir.

EN 12875-4 standardı uygulanan, 32016 kalıp numaralı kimyasal tempersiz ve temperli kadeh numunelerinin bulaşık makineleri dayanımında herhangi bir farklılık görülmemiştir. 64 saat sonunda, her iki kadeh numunesinde de bulutlanma, damar hatası vb.gibi bir bozulma gözlenmemiştir. Tempersiz kadeh numuneleri, test işlemleri sırasında ayak kısmından kırılırken; temperli kadeh numuneleri kırılmamıştır.

Tablo 5.15: DOL and CS values of the samples which were tested according to EN 12875-4

Numune no	Test öncesi		16 saat sonra		32 saat sonra		48 saat sonra		64 saat sonra	
	DOL (µm)	CS (MPa)	DOL (µm)	CS (MPa)	DOL (µm)	CS (MPa)	DOL (µm)	CS (MPa)	DOL (µm)	CS (MPa)
Numune 1	19,6 ±2,1	413 ±8	16,0 ±1,7	403 ±10	16,7 ±1,3	393 ±8	15,6 ±2,6	360 ±5	15,5 ±1,1	339 ±10
Numune 2	19,2 ±0,7	425 ±6	17,7 ±2,3	403 ±1	18,1 ±1,2	381 ±3	13,4±2,3	370 ±6	13,9 ±1,2	331 ±9

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yeryüzünde cam malzeme kullanımı gün geçtikçe ülkemizde yoğun olarak artmaktadır. Binaların cephelerinde, ev araç gereçlerinde, kullanılan cam türleri, ısıtma, soğutma ve farklı şekillerde yardımcı olmaktadır. Soğuk iklim koşullarının hâkim olduğu bölgelerde, ısıtma gerektiren dönemin daha aktif olduğu bilinmektedir.

Cam üretiminde kullanılacak ham maddeler orantılı bir şekilde tartıldıktan ve karıştırıldıktan sonra fırının arkasında ya da yanında olan fırın silosuna aktarılır. Ardından karıştırılmış halde bulunan ham maddeler dekompozisyon aracılığıyla oksitlere dönüşmeye yetecek sıcaklık derecesine göre ısıtılır ve beslenir. Böylece dekompozisyonun ardından ergime veya önceden ergimiş halde bulunan bir başka madde içinde çözünme yöntemiyle oksitlerine dönüşürler. Ortaya çıkan kimyasal reaksiyonlar sonucunda meydana gelen gazlar, yüzey alana doğru yükselirken; ergimiş camı biraz karıştırarak terk ederler. Bu yapılan tüm işlemler yüksek sıcaklık gerektirdiği için elde edilen camın üzerinde işlem yapılabilmesi ve nihai bir sonuç elde edilebilmek için soğutulması gerekir. Kimyasal temperleme prosesi yüzeysel olarak yapıldığı için potasyum ve sodyum değişikliği yoğunluğu kayda değer şekilde etkilememiştir.

Cam ve cam temelli araç gereçlerin fazla olması ve cam kullanım alanlarının gelişen teknoloji ile çeşitlenmesiyle birlikte bu konuya yönelim artmıştır. Cam türleri, daha dayanıklı cam nasıl yapılabilir, bu özellikler eklendiğinde bile cam formundan bir şey kaybetmeden nasıl kullanılabilir gibi konulu birçok araştırma yapılmaktadır.

Bu araştırma da mekanik bulaşık makinelerinin direncinin cam yapısı üzerine yaptığı etkiler ve sonuçlarına ayrıca hava şartları ve iklimsel faktörlerin kristal cam yapısına etkisi incelenip, değerlendirilmiştir.

Bu doğrultuda ülkelerin fiziki durumu ve kullanılacak yerin özellikleri dikkate alınarak cam tercih edilmelidir. Ayrıca çevre dostu ve kullanım süresi uzun camlar bu etkenlere bağlı olarak üretilmelidir.

Ülkemizde ve Avrupa birliği direktiflerinde kristalin özelliği sağlayan züccaciye camının kimyasal temperleme uygulaması yapılarak fiziksel güçlenmesi sağlanabilmektedir. Endüstriyel anlamda kristal camlarda kimyasal temperleme yöntemi ile dayanıklılık ve fiziksel güçlenmesine katkı sağlanarak iyileştirme yapılmıştır. Bu çalışma, kristalin camlar ile ilgili özgün bir çalışma olup, fiziksel dayanıklılığın yanısıra atmosfer şartlarında oluşan yüzeysel korozyonlardaki dayanıklılığın arttığı tespit edilmiştir.

İlgili çalışma, Şişecam Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Merkezi ile Şişecam Cam ev eşyası Denizli fabrikası ve Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği'nin ortak çalışmaları kapsamında devreye alınan ve endüstriyel üretimi gerçekleştirilen ürünlerle ilgili gerçekleştirilmiştir.

7. KAYNAKLAR

Bartholomew, R. F. and Garfinkel, H. M., *In Glass Science and Technology*, 5, New York: Academic Press, 218-263, (1980).

Basu, J. , “Bulk Metallic Glasses: A New C of Engineering Materials, ” Ranganathan, Sadhana, 3, p. 783-798, (2003).

Bourhis, E. L., “Glass Mechanics and Techology,” WILEY-VCH VerlagGmbH&Co., Weinheim, (2008).

Brill, R. H., “A NOTE ON THE SCİENTIST'S DEFINITION OF GLASS,” The Journal Of Glass Studies, 127-138, (1962).

BSI, “Glass For Glazing Classification (British Standard),” British Standards Institution [BSI], (1995).

Carturan, G., Khandelwal, N., Tognana, L. and Sglavo, M., “Strengthening of soda lime silica glass by surface treatment with sol-gel silica.”, *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (16-17), 1540-45, (2007).

Cox, M. F., “Surfactants for hard surface cleaning: Mechanisms of solids oil removal”, *J. Am. OilChem. Soc.*, 63, 559-565, (1986).

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, İngiltere: CPI Bath, (1979).

De Paepe, M., Theuns, E., Lenaers, S. and Loon J.V., Heat recovery system for dish washers, *Applied Thermal Engineering*, 23, 743-756, (2003).

Deas, D. H., “Crystall graphy And Crystall graphers In England In The Early Nineteenth Century”, *A Preliminary Survey Centaurus*, 129-148, (1959).

Dikici, M., *Katıhal Fiziğine Giriş*, 71, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 2-41, (1993).

Donald, I.W., “Review: Methods for Improving the Mechanical Properties of Oxide Glasses”, *Journal of Materials Science*, 4177-4280, (1989).

Douglas, R.W., ve El-Shamy, “T.M.M., Reactions of Glasses with Aqueous Solutions”, *Journal of the American Ceramic Society*, (1967).

Frederick A.S. and Wallenberger T., “The Liquidus Temperature; Its critical Role in Glass Manufacturing,” *International Journal of Applied Glass Science*, 151-163, (2010).

Geithe, A., “Touching Allowed”, *Schott Technology Magazine Solutions*, 28-29, (2011).

Greaves, G.N., “EXAFS and the structure of glass”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3), 203-217, (1985).

Hemans, J.M., “Diffusion in Multicomponent Silicate Glass Melts.”, Ph.D Thesis, RWTH Aachen University, Aachen, (2004).

Ibach, H. and Lüth, H., *Solid-State Physics*, Berlin: Springer, 419-515, (2009).

Ingram, M.D., Davidson, J. E., Coats, A.M., Kamitsos, E.I. and Kapoutsis, J.A., “Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses”, *Glass Sci. Technol*, 73 (4), 89, (2000).

Zhao, J.C., *Methods for Phase Diagram Determination*, Great Britain: Elsevier, 442-452, (2007).

Karamanov, A., Ergul, S. and Akyıldız, M., “Sinter Crystallization of a Glass Obtained from Basaltic Tuffs”, *J. Non-Crystalline Solids*, 354, 290-295, (2008).

Karlsson, S.B., Jonson, B. and Stålhandske, C., “The technology of chemical glass strengthening - a review”, *Glass Technology European Journal of Glass Science and Technology*, (2010).

Karlsson, S., “Modification of Float Glass Surfaces by Ion Exchange”, Ph.D Thesis, Linnaeus University, Kalmar, (2012).

Kellman, C., “How and why of chemically strengthened glass”, *Glass Ind.*, 74 (7), 4-23, (1993).

Kistler, S.S., “Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions”, *Journal of the American Ceramic Society*, 45(2), 59-68, (1962).

Klug, H.P. and Leroy E.A., *X-ışın kırınım prosedürleri: poli-kristalin ve amorf malzemeler için*, USA: Wiley-VCH, 992, (1974).

Kolluru, P.V., Green, D.J., Pantano, C.G., and Muhlstein, C.L., “Effects of surface chemistry on the nanomechanical properties of commercial float glass”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93(3), 838–847, (2010).

Kooijman, H., “Interpretation of crystal structure determinations”, *Bijvoet Center for Biomolecular Research*, Utrecht University, Utrecht, (2005).

Laurent, O., Mantsi, B. and Micoulaut, M., “Structure and Topology of Soda Lime Silicate Glasses”, *The Journal of Physical Chemistry*, 12750-12762, (2014).

Liu, M.D. and Carter, J.P., “Yapılandırılmış bir Cam Clay modeli”, *Kanada Geoteknik Dergisi* , 39(6), 1313-1332, (2002).

Moore, A.E., Smart, E. and L., *Solid State Chemistry: an introduction*, , USA: CRC Press, 94-126, (2005).

Morey, G.W., *The properties of glass*, New York: Reinhold Publishing Corporation, 240-255, (1938).

Morey, G.W., *Data of Geo chemistry*, Washington: United States Government Printing Office, 100-110 , (1964).

Myerson, A.S., Erdemir, D. and Lee A.Y., *Handbook of Industrial Crystallization*, Cambridge: Cambridge University Press, 345-350, (2019).

Patschger, M., “Process Optimization for Chemical Strengthening Thin Glasses”, *23rd International Congress on Glass (ICG)*, Prague, (2013).

Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, C.M., Segre, U. and Cormack, A.N., “Role of Magnesium in Soda-Lime Glasses: Insightin to Structural, Transport, and Mechanical Properties through Computer Simulations,” *J. Phys. Chem. C*, 11034- 11041, (2008).

Pulker, H.K., “Application of Coatings on Glass”, *Coatings on Glass*, (1999).

Rao, K., *Structural Chemistry of Glasses*, Oxford: Elsevier Scince Ltd, 401-406, (2002).

Rosen, M.J., *Surfactant sand interfacial phenomena*, New York: John Wiley&Sons, 100-106, (1989).

Sezer, F., “Farklı cam türlerinin performans kriterlerinin incelenmesi”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 10, (2005).

Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*, London: Royal Society of Chemistry, 213-218, (2015).

Shelby, R.M., Jiang, X., Wang, R., Macfarlane, R.M., Bank, S.R., Harris, J.S., and Parkin, S.S.P., “MgO (100) kullanan yarı iletken spintronikler için yüksek spin polarize oda sıcaklığında tünel enjektörü”, *Fiziksel İnceleme Mektupları*, 94 (5), 056601, (2005).

Stamminger, R., “Facts and figures on cleaning of dishes by hand and machine”, International Detergency Conference 43rd., Almanya, 79-90, (2007).

Varshneya, A.K., *Fundamentals of inorganic glasses*, New York State: Academic Press, 128-132, (1993).

Verma, S. and Kumart, V.V., “Relation ship between oil-water interfacial tension and oily soil removal in mixed surfactant systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 207, 1-10, (1998).

Vogel, W., *Chemistry of Glass*, USA: Wiley-American Ceramic Society, 92-98, (1985).

Vogel, W., *Classical Theories of Glass Structure*, Berlin: Springer, 142-146, (1994).

Yunqiu, H., Duvigneaud, P.H. and Plumet, E., “Mechanical strength improvement of glass by ion exchange in the solid state”, *Int. Symp. On Glass. Proc. Second Beijing Symp.*, (1986).

Zanotto, E.D. and Mauro, J.C., “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2017).